

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Electro-oxidación de hidrazina en medio alcalino sobre  
electrodos de níquel y platino**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María Teresa García Pons**

DIRECTOR:

**Isabel Martín Tordesillas**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

---

X-53-314772-6

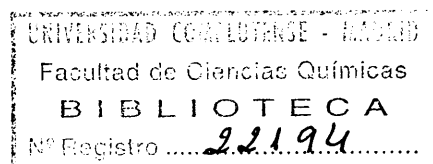
ELECTRO - OXIDACION DE HIDRAZINA  
EN MEDIO ALCALINO SOBRE  
ELECTRODOS DE NIQUEL Y PLATINO

T E S I S

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

por

M.<sup>A</sup> TERESA GARCIA PONSb1631749x  
C33961797

Instituto de Química-Física "Rocasolano", C. S. I. C.

Madrid, Junio de 1976

El presente trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Cinética Electroquímica del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C., durante los años 1971-77. Fue dirigido por el Jefe de dicho Laboratorio, Profesor de Investigación Dra. Dña. Isabel Martín Tordesillas, a quien expreso desde aquí mi más sincero agradecimiento por su valiosa ayuda.

Así mismo deseo agradecer al Dr. Y.G. Smeyers las sugerencias aportadas sobre algún punto del presente trabajo. También a D. Guillermo Dorado del Taller Mecánico del Instituto Rocasolano, sin cuya preciada colaboración no hubiera sido posible la fabricación del electrodo anillo-disco, y a todos los compañeros del Instituto que de una manera u otra contribuyeron a que este trabajo llegara a feliz término.

Madrid, Mayo 1977

## I N D I C E

	<u>pág</u>
I. <u>INTRODUCCION</u> .....	2
II. <u>TECNICA EXPERIMENTAL</u> .....	22
II. 1. DESCRIPCION DEL APARATO .....	22
a) <u>Sistema de purificación de nitrógeno</u> ...	22
b) <u>Aparato para la purificación de la</u> <u>solución de fondo</u> .....	23
c) <u>Célula electrolítica</u> .....	24
II. 2. ELECTRODOS .....	25
a) <u>Electrodo de trabajo</u> .....	25
b) <u>Electrodos auxiliares</u> .....	27
c) <u>Electrodo de referencia</u> .....	28
II. 3. SISTEMA MECANICO .....	28
II. 4. CIRCUITO ELECTRICO .....	30
II. 5. TRATAMIENTO DE LOS ELECTRODOS ....	31
II. 6. ELECTROLITOS .....	33
II. 7. METODO DE ANALISIS .....	34
III. <u>ADSORCION DE HIDRAZINA SOBRE NIQUEL</u> <u>Y PLATINO</u> .....	36
III. 1. TECNICA EXPERIMENTAL .....	37
III. 2. <u>ADSORCION SOBRE ELECTRODO DE</u> <u>NIQUEL</u> .....	39

	<u>pág</u>
a) <u>Potenciodinamograma patrón</u> .....	39
b) <u>Potenciodinamogramas con electrodos previamente sometidos a la acción de solución de hidrazina</u> .....	41
b. 1) <u>Electrodo de níquel de superficie reciente</u> .....	41
b. 2) <u>Electrodo de níquel de superficie previamente oxidada</u> .....	42
c) <u>Desorción espontánea</u> .....	43
d) <u>Adsorción de hidrazina en función del tiempo</u> .....	44
d. 1) <u>Electrodo de níquel de superficie reciente</u> .....	44
d. 2) <u>Electrodo oxidado</u> .....	45
e) <u>Influencia del potencial aplicado</u> .....	46
e. 1) <u>Electrodo de superficie reciente</u> .....	46
e. 2) <u>Electrodo oxidado</u> .....	47
f) <u>Influencia de la concentración de hidrazina</u> .....	47
f. 1) <u>Electrodo de superficie reciente</u> .....	47
f. 2) <u>Electrodo oxidado</u> .....	50
g) <u>Grado de recubrimiento</u> .....	51
h) <u>Acción de la temperatura</u> .....	53
h. 1) <u>Electrodo de superficie reciente</u> .....	53
h. 2) <u>Electrodo oxidado</u> .....	53
i) <u>Oxidación de hidrazina adsorbida</u> .....	54
j) <u>Discusión de resultados</u> .....	59

	pág
III. 3. ELECTRODO DE PLATINO .....	64
IV. <u>OXIDACION DE HIDRAZINA SOBRE ELECTRODO DE PLATINO</u> .....	66
IV. 1. METODOS DE PRETRATAMIENTO DEL ELECTRODO .....	67
IV. 2. OXIDACION DE HIDRAZINA SOBRE ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO DE PLATINO.....	68
a) <u>Potenciodinamogramas en solución de hidrazina</u> .....	68
b) <u>Variación de la intensidad de corriente con la velocidad de rotación</u> .....	69
c) <u>Ecuación de Tafel y parámetros cinéticos</u> ...	71
d) <u>Influencia de la concentración de hidrazina. Orden de reacción</u> .....	72
e) <u>Variación con la temperatura. Energía de activación</u> .....	72
IV. 3. ELECTRODO DE ANILLO-DISCO .....	73
a) <u>Generalidades: cálculo de N</u> .....	73
b) <u>Potenciodinamograma sobre electrodo de anillo-disco. Forma general: Influencia de la concentración de hidrazina</u> .....	77
c) <u>Variación con la velocidad de rotación. Influencia de la temperatura</u> .....	81
V. <u>OXIDACION DE HIDRAZINA EN MEDIO ALCALI- NO SOBRE ELECTRODO DE NIQUEL</u> .....	91
V. 1. METODOS DE TRATAMIENTO DEL ELECTRODO .....	91

V. 2. OXIDACION DE HIDRAZINA SOBRE ELECTRODO ROTA TORIO DE DISCO DE NIQUEL .....	94
a) <u>Potenciodynamogramas en la solución de fondo</u> .....	94
b) <u>Potenciodynamogramas en soluciones de hidrazina</u> .....	95
c) <u>Intensidades límites: aplicación de la ecuación de Levich y cálculo de coeficientes de difusión</u> .....	97
d) <u>Aplicaciones de la ecuación de Frumkin y Teodoradse para determinación de intensidades reales. Ecuación de Tafel y parámetros cinéticos</u> .....	102
e) <u>Influencia de la concentración de hidrazina. Orden de reacción</u> .....	106
f) <u>Influencia de la concentración de KOH. Orden de reacción</u> .....	107
g) <u>Influencia de la temperatura: energía de activación</u> .....	108
V. 3. ELECTRODO DE ANILLO-DISCO .....	109
a) <u>Cálculo de N y forma general de los potenciodynamogramas</u> .....	109
b) <u>Primera onda de oxidación de hidrazina</u> ....	111
b. 1) <u>Variación de Ne con la velocidad de rotación</u> .....	111
b. 2) <u>Variación de Ne con el potencial de disco</u> ..	112
b. 3) <u>Influencia de la temperatura sobre Ne</u> ....	113
b. 4) <u>Variación de Ne con la concentración de KOH</u> .....	114

	<u>pág</u>
c) <u>Segunda onda de oxidación de hidrazina...</u>	115
c. 1) <u>Variación de Ne con la velocidad de rotación.....</u>	115
c. 2) <u>Variación de Ne con el potencial de disco .....</u>	116
c. 3) <u>Influencia de la temperatura .....</u>	117
c. 4) <u>Variación de Ne con la concentración de KOH .....</u>	118
c. 5) <u>Variación de Ne con la concnetración de hidrazina.. .....</u>	118
d) <u>Electrodo cargado de hidrógeno.....</u>	119
VI. <u>DISCUSION GENERAL.....</u>	122
VII. <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</u>	161
VIII. <u>BIBLIOGRAFIA .. .....</u>	173



## I. INTRODUCCION

## I. INTRODUCCION

La hidrazina es una sustancia de posible utilización como despolarizante anódico (1) en determinados procesos electrolíticos (2), como constituyente de soluciones de fondo en polarografía, como reactivo en ciertas valoraciones analíticas etc. Sin embargo la importancia fundamental de su estudio radica principalmente en la posibilidad de su empleo como elemento de combustión en las llamadas pilas de combustible o fuel cells. (3) (4) (5)

La ventaja primordial de la hidrazina en este campo consiste en que si las condiciones de trabajo son adecuadas se descompone totalmente en hidrógeno que se consume en la pila y en nitrógeno que se elimina del sistema. Así pues, como la hidrazina se quema completamente, no se presentan problemas de formación de productos residuales que queden impurificando el electrolito soporte, ni el de la posible aparición de sustancias capaces de provocar el envenenamiento de los electrodos.

Tanto la oxidación química como electroquímica de la hidrazina, ha sido ampliamente estudiada en los últimos años por numerosos autores, en especial por los de la escuela rusa. Estas investigaciones se han llevado a cabo tanto en medio ácido como alcalino empleando : diversos electrodos tales como Hg, Ag, Au, Ni y metales del grupo del platino, Pt, y Pd en concreto. (6) (7) (8) (9) (10). También se ha utilizado el grafito, carburo de wolframio ... etc. (11) (12).

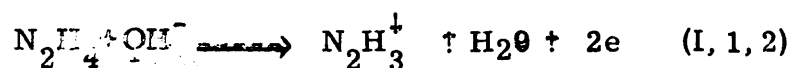
Las técnicas experimentales que se han utilizado son también muy variadas como, por ejemplo, técnicas polarográficas, voltamétricas, cronopotenciométricas, potenciodinámicas, de electrodo rotatorio de disco... etc.. También se ha trabajado con moléculas marcadas y técnicas de determinación de isótopos.

El gran número de trabajos dedicados a este tema de la electro-oxidación de la hidrazina y el que los distintos autores que lo han tratado hayan encontrado resultados contrapuestos y dado distintas interpretaciones es prueba fehaciente de la complejidad del fenómeno en estudio. Una posible explicación de la diversidad de conclusiones encontradas sería que el proceso pueda tener lugar por distintos mecanismos según las distintas condiciones en que se verificó la experimentación por cada investigador. En particular la naturaleza y estado de la superficie del electrodo han de jugar un papel fundamental.

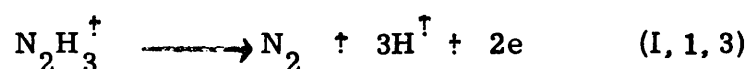
Ya, inicialmente, y sólo por consideración de la ecuación global 
$$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \quad (\text{I}, 1, 1)$$
 se hace evidente la complejidad del proceso, puesto que la reacción tiene lugar con un cambio de cuatro electrones. Además, y, según casi todos los autores, están implicados fenómenos de adsorción y de formación de compuestos intermedios.

A continuación se expone una breve reunión bibliográfica sobre el tema de la electro-oxidación de la hidrazina limitada a

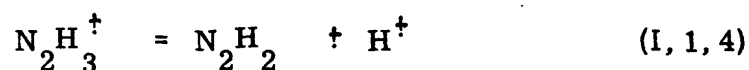
un periodo de tiempo que comprende a los últimos quince años, S. Karp y L. Meites en 1962 (13) estudiaron la electro-oxidación de la hidrazina empleando una técnica polarográfica-esto es, un electrodo de gotas de Hg- en soluciones alcalinas y voltamétricas con electrodo rotatorio de platino en medio ácido. Estos autores llegan a la conclusión de que en la etapa determinante de la velocidad del proceso se produce el paso de dos electrones simultáneamente.



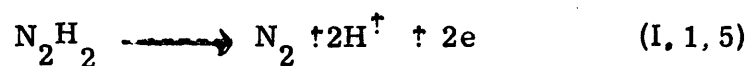
En medio fuertemente ácido la reacción (I, 1, 2) es seguida por



mientras que para una acidez intermedio o medio alcalino tiene lugar la formación de diimida



En el caso de una solución de fondo fuertemente alcalina, la diimida se descompone dando lugar a  $\text{N}_2$

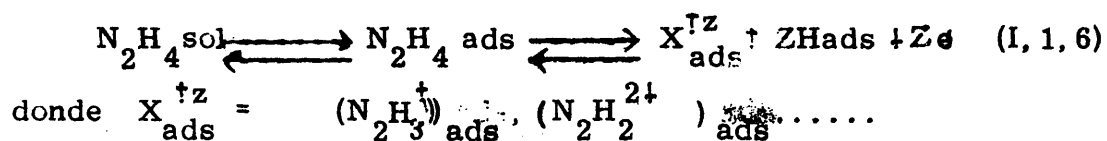


y si la acidez es intermedia se produce una dimerización de la diimida a tetrazeno el cual se descompone a su vez en ion amonio e ion azida.

También concluyen estos autores que sobre electrodo de Pt oxidado, aumenta la velocidad de oxidación de la hidrazina. Este efecto es explicado por F. C. Anson y D. M. King (14) y también por

A.J. Bard, como consecuencia de una platinización de la superficie del electrodo, por reducción del óxido previamente formado. Según este último autor el proceso se complica por la adsorción de hidrazina sobre el electrodo, formación de pequeñas burbujas de  $N_2$ , aparición de reacciones químicas intermedias y descomposición catalítica simultánea de la hidrazina.

En 1965, S. Szpak, P. Stonehart y T. Katan, (16) estudiaron la oxidación de la hidrazina sobre electrodo cilíndrico rotatorio de platino en medios alcalino y ácido, propusieron el siguiente esquema:



según el cual, la oxidación de la hidrazina tiene lugar por una oxidación sucesiva de radicales intermedios provenientes de la hidrazina, sin que aparezca hidrógeno libre, formado por descomposición directa de las moléculas de hidrazina. Los radicales derivados de la oxidación de la hidrazina, controlan el potencial en reposo y el potencial de la reacción en conjunción con el pH de la solución y la concentración de hidrazina.

N. V. Korovin y un grupo de colaboradores en estos años han dedicado una larga serie de trabajos al estudio de la oxidación anódica de la hidrazina.

En 1966 Korovin en colaboración con Nesterov (17) publicaron un trabajo en el que dieron a conocer los resultados obtenidos al aplicar las técnicas voltamétricas, coulombimétricas y de electrodo rotatorio de disco, al estudio de la oxidación de la hidrazina, sobre una superficie brillante de Ni, en medio alcalino y en un amplio intervalo de potenciales que llega a valores próximos al de desprendimiento de oxígeno.

En estas condiciones se encuentran tres distintas ondas de oxidación de hidrazina, si bien, los autores se dedicaron principalmente, al estudio de la primera de ellas, que es la que aparece para valores más negativos de potencial, muy próximo al de equilibrio.

En las curvas voltamperométricas obtenidas y después de un primer pico de oxidación, tiene lugar una caída brusca de intensidad hasta un valor próximo a cero, que, los autores, suponen relacionada con una oxidación pasivante del níquel, ya que cuando las experiencias se realizan sobre una superficie de níquel previamente oxidada, esa primera onda de oxidación no aparece. El segundo peldaño de oxidación, para potenciales más positivos, parece tener el carácter de una onda de difusión y posiblemente, está relacionada con interacción química de la hidrazina con el níquel oxidado. Finalmente, la tercera onda la explican por un paso del Ni

divalente a un grado superior de oxidación.

De los resultados obtenidos al estudiar la primera onda de oxidación, los autores llegan a la conclusión, de, que para pequeñas concentraciones de hidrazina y velocidad de rotación del electrodo no muy alta, el proceso anódico está limitado, en parte, por difusión, mientras, que para concentraciones más altas de la solución y mayor velocidad de rotación del disco, el proceso transcurre en una zona de cinética pura.

Estos autores admiten, que la etapa controlante del proceso total, es la oxidación de la hidrazina adsorbida sobre los puntos activos de la superficie de níquel y que este fenómeno de adsorción transcurre según una isoterma de Langmuir. Sí bien en la época en que se realizó este trabajo no existían datos bibliográficos acerca de la adsorción de la hidrazina sobre la superficie de níquel, los autores suponen, que la hidrazina es capaz de adsorberse sobre superficies metálicas, debido a que es un compuesto fuertemente polar.

Encontraron un orden de reacción cero con respecto a la concentración de la hidrazina, y determinaron los valores del coeficiente de Tafel, los cuales son muy pequeños  $n = 0.1, 0.2$

Por su parte G.V. Vovitzkaya y V.C. Daniel - Beck en 1967 (18) estudiaron la oxidación de hidrazina en electrodo

rotatorio de Pt y sugieren que en el proceso lento determinate de la velocidad tiene lugar el paso de un sólo electrón ,que viene seguido por otra etapa rápida con transferencia de tres electrones.

N. V. Korovin en 1968 (19) publica un estudio sobre oxidación de hidrazina sobre diversos metales como Fe, Co, Ni, Pd, Pt y Ag y hace un estudio comparativo entre los potenciales de reducción de los óxidos metálicos y el de oxidación de la hidrazina.

Según este autor, el mecanismo de la electro-oxidación de la hidrazina puede modificarse en relación con la naturaleza del metal substrato, el estado de la superficie del electrodo , el potencial aplicado y la concentración de hidrazina en la solución , en consecuencia, sólo se puede hablar del mecanismo de la electro-oxidación de la hidrazina para unas condiciones muy estrictamente fijadas. Sin embargo, existen, en general, unas etapas básicas como son :

- a) Difusión de la hidrazina hacia el electrodo
- b) Adsorción de hidrazina
- c) Reacción química o electroquímica
- d) Difusión de los productos resultantes

Este autor admite que la oxidación de la hidrazina sobre electrodos de Pt y Ni tiene lugar a traves de la adsorción



de dicha sustancia. La velocidad de su oxidación electroquímica se incrementa en la zona de potenciales correspondiente a la formación de óxidos metálicos, y a la de adsorción de  $O_2$  y de partículas radicales hidroxilo sobre la superficie del metal.

Dependiendo del valor del potencial, la reacción puede tener lugar por un camino u otro, así, para pequeñas polarizaciones anódicas, cuando el grado de recubrimiento de la superficie con radicales hidroxilo es pequeño, la hidrazina adsorbida reacciona con los  $OH^-$  en solución por el contrario, para polarizaciones crecientes pueden tener lugar reacciones de la hidrazina adsorbida, o en solución con los iones hidroxilo o con oxígeno adsorbido.

En 1968-1969 son varios los autores de la escuela rusa que dedican su atención al problema de la hidrazina. Así Klyueva, Zakharov y Songino (10) estudiando el comportamiento de la hidrazina sobre electrodos de platino en medio ácido encuentran en los voltamogramas correspondientes dos ondas, que suponen, debidas a un impedimento del proceso de oxidación de la hidrazina, ocasionado por la adsorción sobre el electrodo de los productos resultantes de su oxidación.

Por su parte K. Korinek, J. Koryta y M. Musilova estudiaron la oxidación de la hidrazina en electrodo de gotas de Hg y en disco rotatorio de Au y Ag. El proceso que tiene lugar en los dos

primeros metales citados parece estar regido por una etapa lenta con interacción de iones  $\text{OH}^-$  y cambio de dos electrones. Sobre Ag y siempre según la opinión de los autores, tiene lugar la descarga de la molécula de hidrazina directamente.

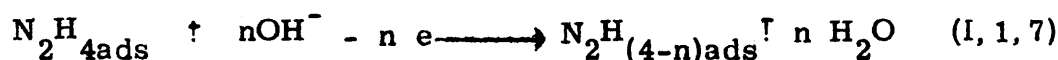
N. V. Korovin y Nesterov (22) en una nueva comunicación sobre potenciales de equilibrio de soluciones alcalinas de hidrazina con electrodos de Pt, Pd y Ni, siguen insistiendo en la existencia de fenómenos de adsorción, tanto de la molécula de hidrazina resusltantes de su oxidación.

G. V. Vivitzkaya (23) trabajó con el electrodo de Pt platinado en medio básico y estudió, en particular, el proceso de descomposición catalítica de la hidrazina, simultáneo con el de su oxidación electroquímica.

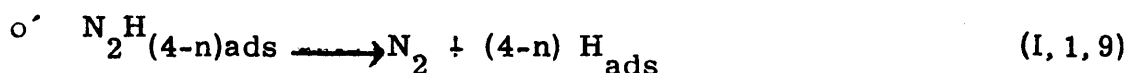
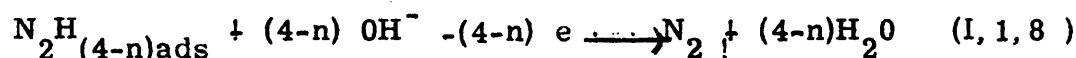
N. V. Korovin Kalinoskaya y Liusin en 1970 (24) presentan una importante comunicación dedicada, exclusivamente, al estudio de la adsorción de hidrazina sobre platino brillante, para lo cual, emplean el método de impulsos anódicos rápidos. Los resultados obtenidos constituyen una prueba evidente de la existencia del fenómeno de adsorción de la hidrazina sobre este metal, así, como, de los productos de oxidación. También estudiarón la influencia del potencial impuesto y tiempo de adsorción.

Por su parte el mismo N. V. Korovin en colabora-

ción con B.N. Yanchuk(25) (26) (27) (28) estudiaron la electro-oxidación de la hidrazina en electrodo de membrana de Pd. Admiten que, tanto la hidrazina como los supuestos productos intermedios del tipo  $N_2H_{(4-n)}$  se adsorben sobre una cara del electrodo, mientras que el hidrógeno detectado sobre la otra cara de la membrana no expuesta al electrolito, suponen, procede de la descomposición de los radicales intermedios que se han formado en el dicho proceso de oxidación. El mecanismo propuesto es

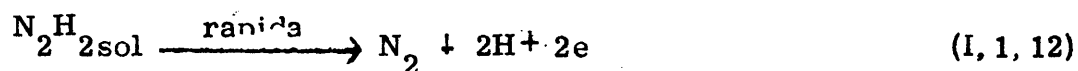
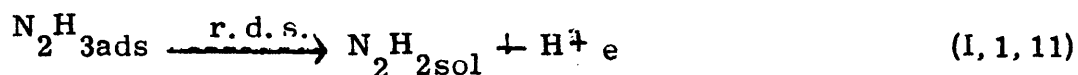
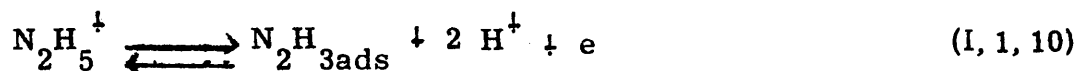


seguido de:



En un trabajo posterior con electrodo de esqueleto Ni y medio fuertemente alcalino, el mismo N.V.Korovin(29) encuentra resultados análogos.

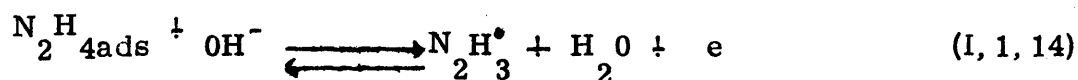
También en 1970 U. Eisner y E. Gileadi (30) estudiaron este proceso en medio ácido, sobre electrodo de oro proponiendo el siguiente mecanismo:

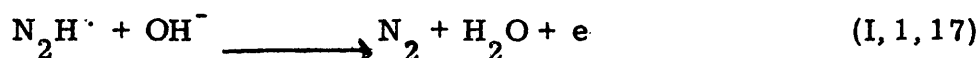
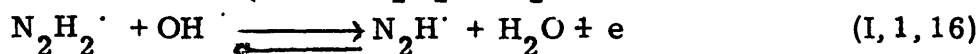
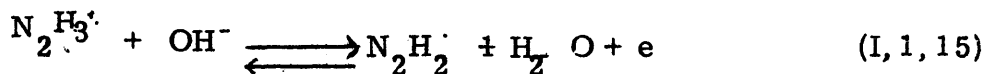


En el que el proceso determinante de la velocidad es la reacción (I, 1, 11). Admiten que la diimida formada en esta reacción no queda adsorbida en la superficie y que es relativamente estable en solución, Como se ha señalado anteriormente S. Karp, L. Meites y A. J. Bard también habían apuntado la existencia de la diimida como producto resultante de la oxidación de la hidrazina.

J. A. Harrison y Z. A. Khan (31) (32) en sucesivos trabajos (1969-1970) estudiaron la electro-oxidación de la hidrazina en electrodo de platino y mercurio en soluciones alcalinas y ácidas y admite que esta tiene lugar por mecanismos distintos según el pH del medio. Así con electrodo de mercurio y soluciones básicas coinciden con otros autores, como Karp, Meites Y Korimek, Korita y Musilova, en admitir que, en la etapa lenta determinante de la velocidad, hay un paso de dos electrones.

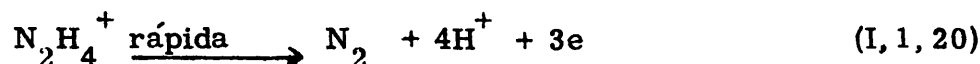
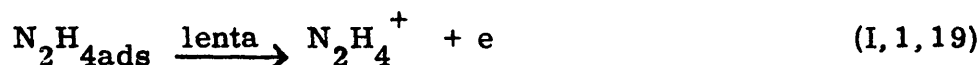
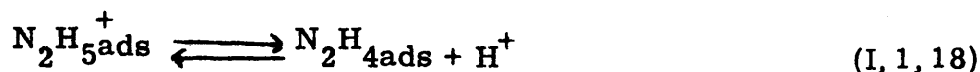
De los resultados obtenidos por trazado de curvas de polarización estacionarias, con electrodo de disco rotatorio de Pt, en soluciones alcalinas, así, como de la determinación de los órdenes de reacción con respecto a hidrazina y  $\text{OH}^-$  deduce como posible el siguiente mecanismo :





La última reacción sería la etapa determinante de la velocidad con paso de un único electrón.

Por el contrario en medio ácido admiten que la oxidación de la hidrazina está controlada por la transferencia del primer electrón de la molécula, previamente adsorbida.



En cualquier caso-medio ácido o alcalino -siempre sobre platino el proceso previo es la adsorción de la molécula de hidrazina en el metal.

M. Fleischmann y colaboradores (33) realizaron en 1971 un estudio de la oxidación de la hidrazina en soluciones de KOH mediante la técnica de potenciodinámica con electrodo rotatorio de Ni.

El intervalo de potencial recorrido es el comprendido entre los de desprendimiento de hidrógeno y oxígeno.

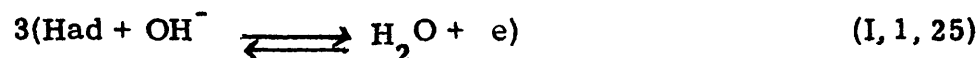
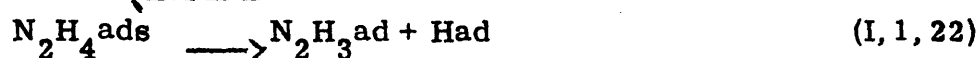
En los potenciodinamogramas aparecen dos ondas de oxidación separadas por una ancha zona en que la intensidad

cae, prácticamente a cero. Los autores llegan a la conclusión, de que, en cada una de estas ondas, el mecanismo de oxidación de la hidrazina es diferente. Así, a potenciales más negativos, la reacción podría transcurrir a través de una transferencia directa de los electrones a la superficie del electrodo de Ni exento de óxido, también, por un fenómeno de adsorción disociativa de las moléculas de hidrazina sobre la superficie de Ni. Por el contrario, a potenciales más positivos, esto es, en la segunda onda de potenciogram recorrida en sentido anódico, la oxidación de la hidrazina tendría lugar a través de un mecanismo más complejo en el que intervendría el óxido de Ni trivalente, que se compartiría, análogamente, a un radical hidróxido adsorbido.

En este mismo año N. V. Korovin y Kalinoskaya (34) vuelven a atacar el problema de la electro-oxidación de la hidrazina sobre Pt en solución de KOH 1M preocupándose, en particular, del papel que en este fenómeno puede representar la presencia de óxidos o de oxígeno adsorbido. De la comparación de los potenciogramas obtenidos sobre electrodo oxidado y electrodo exento de óxido, llegan a la conclusión de que la reducción del óxido de platino formado previamente sobre el electrodo la cual se produce en presencia de  $N_2H_4$  durante el barrido de potencial en sentido catódico tiene lugar, no por una interacción química directa entre ambas sustancias, sino por un mecanismo electroquímico, esto es, a través de una reducción catódica del óxido, seguida de una oxidación anódica de la hidrazina. Una vez

eliminada la película de óxido se produce un aumento de la velocidad de oxidación de esta última.

J. Heitbaun y W. Vidstich en 1973 (35) (36) estudiaron, primeramente, la oxidación de hidrazina sobre Pt en medio alcalino, utilizando técnicas estacionarias y no estacionarias y llegaron a la conclusión de que, la oxidación de la molécula de hidrazina tiene lugar a través de una adsorción previa, seguida de una serie de deshidrogenaciones que da lugar a diversos radicales, también adsorbidos sobre el electrodo:



La etapa más lenta sería la de separación del primer átomo de hidrogeno.

Continuando su estudio con electrodo de esqueleto de Ni y con electrodo de Ni amalgamado y sinterizado llegaron a la conclusión de que el metal substrato ejerce una influencia predominante sobre el mecanismo de oxidación de la hidrazina, .

Si el electrodo está constituido por un metal con

gran sobretensión de hidrógeno, no tiene lugar la rotura de la molécula de hidrazina, mientras, que sobre electrodos con propiedades electrocatalíticas, con baja sobretensión de hidrógeno, tales, como Pt y Ni, se produce mas facilmente, desde el punto de vista energético, el desdoblamiento de enlace  $N_2H_3-H$  y, por tanto, el proceso de oxidación transcurre a través de la deshidrogenación de la molécula.

Tanto G. Schulz-Ekloff y D. Baresel (37) en 1972 como M. Petek y S. Bruckenstein en 1973 (38) estudiaron la oxidación de hidrazina marcado con  $^{15}N$ . Los autores previamente citados utilizaron Pt y carburo de wolframio en medio sulfurico y por estudio espectrográfico de masas del nitrógeno desprendido en la reacción global de oxidación de hidrazina, llegaron a la conclusión de que, solo se produce la rotura del enlace-N-N- en una muy pequeña porción .

Por su parte M. Petek y S. Bruckenstein, que estudiaron la electro-oxidación de la hidrazina marcada, tanto en medio ácido como básico, con electrodos de esponja de Pt y malla de Ni, son más tajantes en sus conclusiones, puesto, que no encuentran cantidad apreciable de  $^{14}N - ^{15}N$  en el gas resultante de la reacción oxidativa

De estas experiencias, se deduce, que el enlace -N-N- no se rompe en el proceso de oxidación electroquímica y los autores sugieren, que el paso inicial del proceso de oxidación, es la formación de un compuesto intermedio fuertemente adsorbido sobre el



electrodo, este paso es seguido por una serie de etapas de oxidación que se van eliminando de los hidrogenos de los radicales formados hasta que queda el nitrógeno libre.

Finalmente en 1975 A. A. Usviasov y A. A. Suclakov

(39) P. K. Agasyan publicaron el resultado de su estudio sobre oxidación de  $N_2H_4$  en medio sulfúrico, utilizando técnicas potenciodinámicas con electrodo rotatorio de Pt, completada con el estudio de la electrolisis a potencial constante controlada por valoración amperométrica.

En los potenciodinamogramas aparecian dos ondas regulares por difusión y que los autores explicaron admitiendo una primera etapa de oxidación de la molécula de hidrazina para dar un producto intermedio bastante estable -posiblemente tetrazeno-cuya posterior oxidación, a potenciales más positivos, da lugar a la segunda onda.

Como consecuencia y resumen de todo lo expuesto en la breve reseña bibliográfica precedente, se puede considerar la extrema complejidad del proceso total de electro-oxidación de la hidrazina, en la que habrá que tener en cuenta: procesos de difusión de la molécula de hidrazina -o del ion hidrazonio- en medio ácido-hacia el electrodo; procesos de adsorción sobre éste, tanto de la hidrazina, como de los iones derivados del oxígeno, y el los iones de la solución de fondo-adsorción que puede tener lugar, a su vez, en forma de radicales intermedios o de iones, reacciones químicas entre estos productos adsorbidos,

entre sí, o, con los existentes en solución; reacciones electroquímicas con paso de electrones a través de la interfase metal-solución- el número de electrones cambiados es cuatro, lo que hace que esta etapa electroquímica no pueda ser una etapa sencilla-, formación de productos intermedios, que pueden quedar adsorbidos sobre el electrodo bloqueando su superficie activa; desorción y descomposición de estos productos intermedios; formación de productos finales y aparición de burbujas gaseosas... etc. Además, hay que considerar la influencia electrocatalítica del metal substrato que constituye el electrodo, del estado de su superficie y de la posible interacción de los óxidos metálicos y oxígeno adsorbido presentes en esta superficie.

Del examen del conjunto de trabajos encontrados en la bibliografía se desprende, que una de las causas principales de divergencia entre las opiniones de los diversos autores, parece radicar en el mecanismo de esta oxidación. Mientras que para unos la oxidación de la hidrazina prosigue a través de la deshidrogenación progresiva de su molécula, formándose átomos de hidrógeno libres o adsorbidos que se oxidan en una etapa electroquímica posterior para otros, por el contrario, es la misma molécula de hidrazina la que participa en el proceso electroquímico dando lugar a radicales cada vez con menor proporción de átomos de hidrógeno, hasta llegar al nitrógeno libre.

Otro problema sobre el que, también, aparecen opiniones contrapuestas es, acerca de la acción de los óxidos metálicos, y

en particular el de platino, sobre la oxidación de la hidrazina. Según algunos autores, la presencia de estos óxidos favorecen la reacción y según otros la impide. (13) (22).

Posiblemente, el carácter de esta acción en uno u otro sentido, depende, fundamentalmente, de las condiciones experimentales y en particular, del potencial del electrodo.

En general, existe bastante concordancia en la bibliografía en cuanto a que el proceso de oxidación anódica de la hidrazina está precedido por el de adsorción de esta molécula sobre la superficie del electrodo-suposición que parece bien confirmada experimentalmente por el trabajo de Korovin y Kalinskaya-y también, que en el transcurso de dicho proceso se forman compuestos intermedios, bien con carácter de radicales libres, o bien de moléculas relativamente estables puede ser la diimida  $N_2H_2$ . Por otra parte, parece haber quedado perfectamente establecido a partir de los trabajos de G: Schulz-Eckloff, D. Baresel, M. Petek y S: Bruckenstein que el enlace -N-N- se mantiene inalterado durante todo el proceso de oxidación, con lo que quedan eliminadas todas las teorías que presupongan una descomposición de la hidrazina en radicales del tipo  $-NH_2$  ó  $=NH$ .

Al estudiar la electro-oxidación de hidrazina en medio alcalino sobre electrodos de Pt y Ni, uno de los fines propuestos en el presente trabajo ha sido la consecución de resultados que permi-

tieran comprobar, de la manera más evidente, la realidad de los supuestos aceptados por una gran mayoría de autores, esto es, la adsorción de hidrazina sobre el electrodo y la formación de compuestos intermedios.

En cuanto al primer fenómeno, en el caso del platino, ya había sido confirmado por Korovin y Kalinskaya, según se indicó antes, pero, en la bibliografía, no se han encontrado datos sobre estudio de adsorción de hidrazina sobre Ni. Esta ha sido, por consiguiente, una de las metas propuestas en el presente trabajo.

Otro de los objetivos a cumplir, ha sido el de la comprobación de la existencia de compuestos intermedios y estudio de los mismos. Para ello se ha utilizado la técnica del electrodo rotatorio de anillo- disco, tanto en el caso del níquel como en el del platino (40) a (59).

II. TECNICA EXPERIMENTAL  
GENERAL.

## II. TECNICA EXPERIMENTAL GENERAL

La técnica experimental utilizada en este trabajo, ha sido la potenciodinámica o de barridos triangulares de potencial, aplicada a un electrodo rotatorio de disco o de anillo-disco.

### II. 1. DESCRIPCION DEL APARATO.

El aparato utilizado consta fundamentalmente de tres parte: un sistema de purificación de nitrógeno, otro de preelectrolisis, almacenamiento y recogida de soluciones de fondo, y por último, la célula electrolítica.

#### a) Sistema de purificación de nitrógeno.

Dada la facilidad de oxidación de la hidrazina por el oxígeno del aire todos los experimentos han de realizarse en atmósfera inerte. Con este fin se ha empleado el nitrógeno N 47, suministrado por la Sociedad Española de Oxígeno, que garantiza un contenido máximo en oxígeno de 2 v.p.m. Este  $N_2$ , se purificaba y secaba haciéndolo borbotear a través de ácido sulfúrico concentrado. El gas pasaba a continuación a un frasco de seguridad y de este se distribuía a las distintas zonas del aparato.

Dado que la toma de las soluciones, ya preparadas y purificadas, se hacía por efecto de presión con gas iner-

te, se instaló una válvula de seguridad de agua, de altura graduable, para contrarrestar un posible exceso de presión y proteger el conjunto de aparatos de vidrio.

b) Aparato para la purificación de la solución de fondo.

Consta de dos matraces de un litro de capacidad colocados en serie. En el primero de ellos, se realiza por electrolisis la purificación previa de las soluciones de fondo, y el segundo se utilizaba para almacenamiento de soluciones ya preelectrolizadas, que así, se mantenían fuera del contacto con la atmósfera, evitando una posible contaminación posterior.

Ambos matraces iban provistos de un sistema de llaves y tubos oportunamente colocados para permitir el paso, bien de líquido, o de gas, de uno de ellos al otro, así como al matraz de recogida de la solución.

Los electrodos de la célula de preelectrolisis, consistían en dos láminas de platino brillante de una superficie aproximada de 5 y 2 cm<sup>2</sup> respectivamente. El electrodo que actúa como ánodo, quedaba introducido en una campana de vidrio abierta al exterior, cuya finalidad era evitar la mezcla de los gases desprendidos en la electrolisis.

c) Célula electrolítica.

Fue construida en vidrio Pyrex, con doble pared, que permitía la circulación de agua procedente de un termotato. Así se conseguía mantener la temperatura de experimentación en un valor fijo, con un margen de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

En la célula se pueden distinguir tres compartimentos, el compartimento anódico A, el compartimento catódico B, y el compartimento correspondiente al electrodo de referencia C. (Figura 1).

El compartimento catódico o auxiliar estaba provisto de un tubo de entrada de  $\text{N}_2$  dispuesto de tal forma, que el gas barriera la superficie de los electrodos auxiliares o contraelectrodos, de esta forma, se evitaba que los gases desprendidos durante la experiencia se disolvieran en la solución y se difundieran al electrodo de trabajo. Además estos electrodos iban introducidos en una campana de vidrio. Se ha adoptado este método en vista de los problemas que plantea la utilización de paredes porosas -que siempre presentan una gran resistencia- cuando se utilizan circuitos potenciales (60).

El compartimento anódico tenía forma esférica con el fin de conseguir una agitación regular de toda la masa del líquido. La relación de diámetros entre electrodo y el cuerpo de la célula es suficientemente grande para que, aún en el caso de máxima



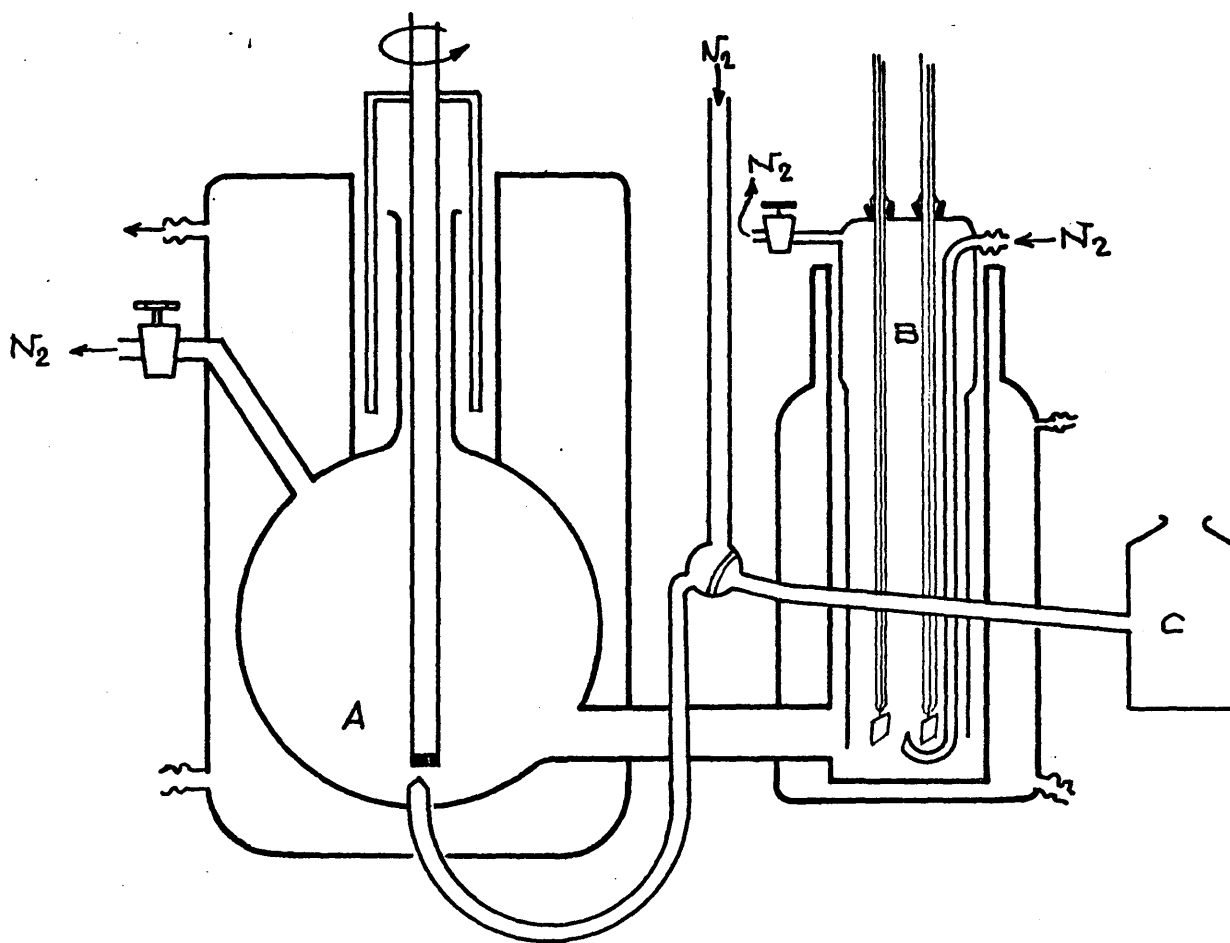


Fig.1

velocidad de rotación del electrodo empleada, no se produzcan remolinos y el movimiento del líquido tenga lugar según un régimen laminar.

El compartimento C, correspondiente al electrodo de referencia consta de una ampolla unida al compartimento anódico mediante un tubo capilar, provisto de una llave de vidrio que puede permanecer cerrada durante las medidas. En esta ampolla se introducía el puente electrolítico del semielemento de calomelanos.

## II. 2. ELECTRODOS.

### a) Electrodo de trabajo.

Constituye la base de un cilindro que gira alrededor de su eje. El electrodo de disco consiste sencillamente en un disco metálico rodeado de un anillo concéntrico de material aislante, resina epoxi ó teflón, mientras que el electrodo de anillo-disco consta de un disco metálico rodeado de tres anillos concéntricos, de los cuales, el primero y el tercero son aislantes, y el segundo o intermedio metálico. Las condiciones geométricas fundamentales que ha de cumplir este sistema (40) (47) es que el conjunto de disco y anillo defina un único plano y que el anillo aislante intermedio sea de un grosor no superior a 0,02 c.

Tanto los electrodos de níquel, como algunos de los electrodos de platino han sido realizados en colaboración con

el taller mecánico del Instituto de Química Física "Rocasolano".

El electrodo de anillo-disco de níquel, se construyó partiendo de un cilindro de Ni de 0,37 cm de diámetro, éste se recubría con una gruesa capa de resina epoxi que, después de seca, se trabajó a torno hasta dejarla reducida a una capa de un espesor de aproximadamente 0,01 cm.

Conseguido este cilindro de níquel con sus paredes laterales recubiertas de una película aislante muy delgada, se introdujo a presión en un tubo de níquel de paredes interiores perfectamente pulidas y torneadas, previamente bañadas con una disolución relativamente diluida, de resina epoxi en acetona. Al evaporarse el disolvente los dos cilindros quedan soldados uno dentro del otro pero separados por una película muy fina de aislante.

Todo este conjunto, una vez recubierto exteriormente con un barniz de la misma solución anteriormente citada, se protegió con una funda de teflón. A la base del cilindro que iba a constituir los electrodos de disco y anillo, se le dió un acabado final con el torno.

Al extremo de este electrodo, así constituido, se dejaron descubiertas dos zonas de, aproximadamente, 1 cm de altura, correspondientes a cada uno de los cilindros de Ni y que servían para las correspondientes conexiones eléctricas (A y B en Fig. 2).

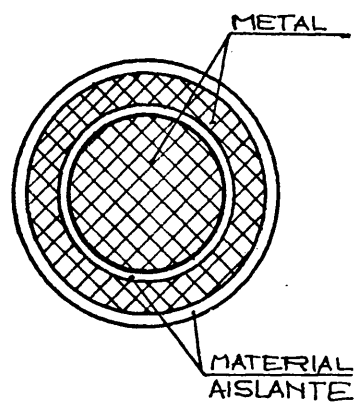
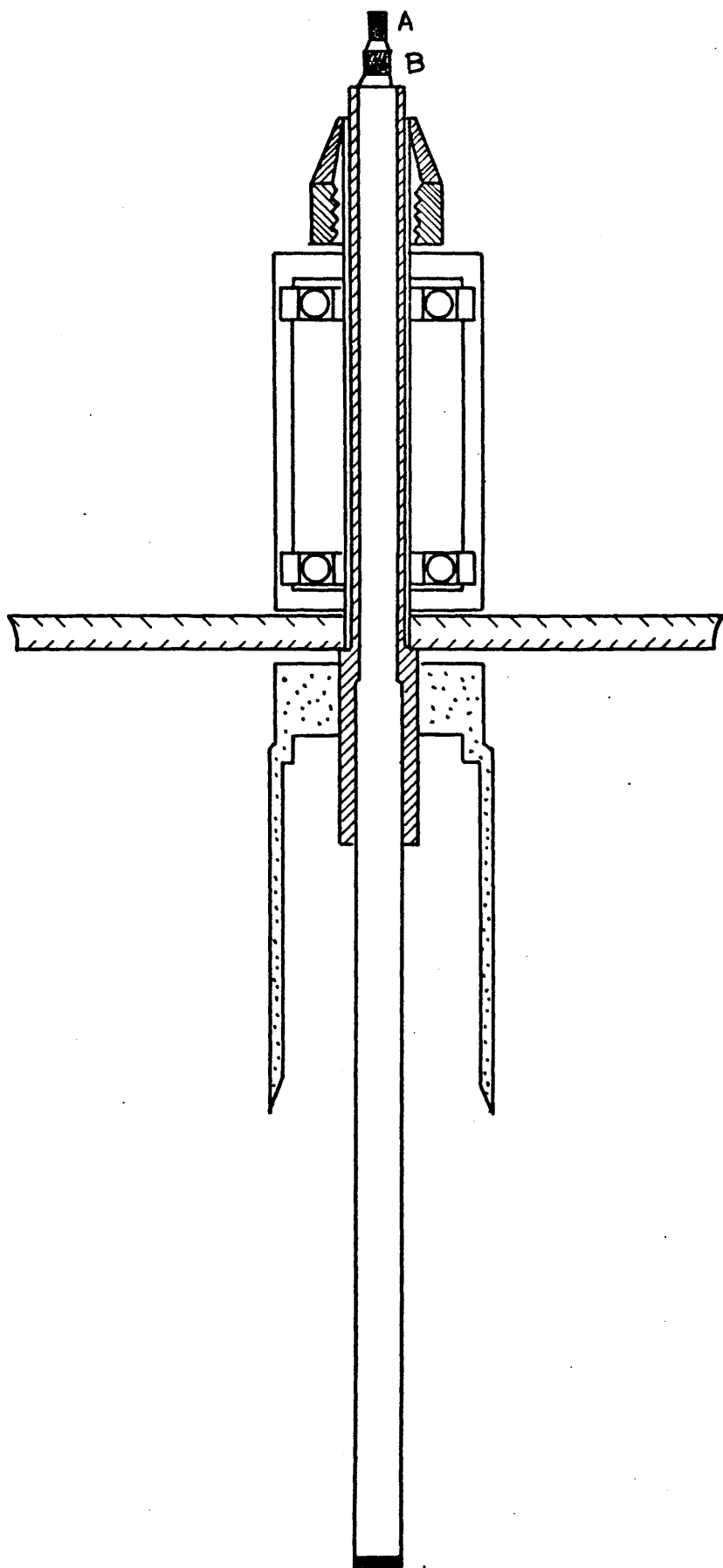


Fig. 2

La construcción de electrodo de platino de anillo-disco, tenía la dificultad evidente, de no poder disponer de cilindros de este metal de una altura adecuada.

Este inconveniente se obvió, utilizando cilindros de cobre que llevaban soldados en uno de sus extremos, mediante soldadura de plata, una lámina de platino de 1,5 mm de espesor.

Una vez obtenidos estos cilindros, la técnica de construcción del electrodo, fue la misma que se acaba de indicar. El problema técnico más importante a resolver fue el conseguir que, las bases de los dos cilindros, quedaran en un mismo plano, puesto que no convenía el torno para el acabado y pulido finales.

El recubrimiento exterior de este electrodo se hizo con una gruesa capa de resina epoxi, trabajada al torno.

Ambos electrodos, llevaban fija una pieza de plexiglass en forma de campana, que junto con los tubos concéntricos de la cabeza de la célula, formaban un cierre líquido. Normalmente se utilizaba como líquido de cierre agua bidestilada.

También se utilizó en algunas experiencias un electrodo de anillo-disco de platino adquirido a la firma francesa Tacussel.

#### b) Electrodos auxiliares.

Se utilizaron dos centra-electrodos, uno para cada circuito de trabajo, de disco y de anillo, y consistían en dos

láminas de platino de 3 x 0,5 cm soldadas a un tubo de vidrio mediante un hilo de platino.

c) Electrodo de referencia.

Como electrodo de referencia se ha utilizado el semielemento de calomelanos en cloruro potásico saturado, unido mediante un puente electrolítico y un capilar Luggin, a la célula de trabajo. Este semielemento se comprobó periódicamente frente a electrodos similares.

## II. 3. SISTEMA MECANICO.

La parte superior del electrodo llevaba un casquillo metálico, que permitía su inserción en el eje de un sistema de cojinetes con rodamientos a bolas, el cual iba provisto de una polea fija y una tuerca de ajuste. La parte superior de los electrodos, tanto del anillo como del disco, quedaba al descubierto para poder realizar los contactos eléctricos mediante escobillas de cobre.

El movimiento de rotación del electrodo se conseguía mediante el empleo de un motor eléctrico, asíncrono sincronizado "Drake" de las siguientes características: 125 V, 400 W, 3000 rpm. Al eje del motor se podían acoplar una serie de poleas intercambiables de diferentes diámetros, cuyo movimiento se comunicaba a la polea solidaria del cojinete en el que iba montado el elec-

trodo mediante una correa de transmisión. La velocidad de rotación del electrodo venía dada por la relación entre los diámetros de las poleas correspondientes y también fue medida directamente con un tacómetro.

En la tabla vienen dados los valores de las velocidades de rotación empleadas:

W
4.600 rpm
4.380 rpm
3.000 rpm
2.300 rpm
1.720 rpm
1.110 rpm
780 rpm

Puesto que es fundamental, que el movimiento del electrodo sea, exclusivamente, un movimiento de rotación sobre su eje, hubo que evitar que las vibraciones propias del motor eléctrico en marcha, se transmitieran a la célula electrolítica y al eje sobre el que va montado el electrodo, dando lugar a movimientos de vibración y precesión adicionales al de rotación, lo que hubiera conducido a un falseamiento de los resultados.

En consecuencia, el motor se fijó a un muro de carga mediante una fuerte escuadra de hierro y, además, tanto el sistema mecánico que soportaba el electrodo como la célula

electrolítica y elementos auxiliares de la misma, fueron montados sobre dos retículas de hierro, completamente independientes entre sí. La primera de estas retículas cansaba directamente sobre una mesa de mampostería, mientras que, la segunda retícula, o sea, aquella en la que se fijó el aparato de vidrio, se adaptó a un tablero de madera que, a su vez, descansaba sobre una plancha de goma-espuma de 8 cm de espesor, colocada sobre la mesa antes citada. De esta forma se conseguía eliminar casi por completo la transmisión de vibración de un sistema a otro.

El electrodo de anillo-disco Tacussel, lleva su propio sistema de rotación. Consiste éste en un amplificador de velocidad de tipo "Asservitex" que está destinado a controlar y regular electrónicamente la velocidad de rotación de un motor de corriente continua. La reproducibilidad y la estabilidad es de  $\pm 0,1\%$ , la velocidad máxima que se puede obtener es de 3.000 rpm.

## II. 4. CIRCUITO ELECTRICO.

Debido a que el electrodo de disco-anillo se compone de dos electrodos independientes, cuyo único elemento en común es el electrodo de referencia, es necesario utilizar dos circuitos eléctricos, también independientes. Posteriormente, se adquirió y utilizó un "Bipad" que es un potencióstato doble especialmente diseñado por la firma Tacussel para ser empleado con los elec-



trodos de anillo-disco.

El circuito utilizado para el electrodo de disco, consiste en un conjunto Tacussel constituido por un potencióstato que lleva acoplado un milivoltímetro electrónico tipo B6 con una impedancia de entrada mayor de  $10^{12}$  ohmios, y precisión de  $\pm 1$  mV, y un registro galvanométrico antivibratorio SEFRAN con seguidor de imagen.

Acoplado al potencióstato hay una unidad piloto Servovit que permite variar potencióstáticamente el valor del potencial impuesto a velocidades comprendidas entre 0 y 1 V/min.

El circuito utilizado para el electrodo de anillo consta únicamente de un potencióstato Wenking tipo b 242 TR con microamperímetro incorporado, y otro registro galvanométrico SEFRAN con seguidor de imagen, tipo B650.

El conjunto antes citado podía ser sustituido por un potencióstato doble Bipad con dos registros potenciométricos.

## II. 5. TRATAMIENTO DE LOS ELECTRODOS.

Puesto que, según se verá más adelante, una de las condiciones determinantes de los resultados obtenidos es el estado de la superficie del electrodo, y, en consecuencia, su tratamiento previo, estos métodos se detallarán en los apartados correspon-

dientes, aquí, únicamente, se indicarán los métodos generales de limpieza y preparación del electrodo, independientemente del tratamiento particular correspondiente a cada serie de experiencias.

El platino se sometía a una serie de lavados en ácido nítrico, mezcla sulfo-crómica y potasa concentrada y caliente, con el fin de eliminar los posibles restos de materia orgánica y óxidos metálicos, y, finalmente, con agua bidestilada, repetidas veces. El tratamiento se completaba aplicándole unos barridos triangulares de potencial entre los valores límites correspondientes a los potenciales de desprendimiento de oxígeno e hidrógeno en la solución de fondo.

El electrodo de níquel se sometía a un pulido mecánico que en ocasiones se completaba con un lavado con potasa concentrada y caliente seguido de los barridos de potencial, antes indicados, para el caso del electrodo de platino.

También se utilizó un método de pulido electrolítico del níquel en solución de ácido sulfúrico concentrado, durante un tiempo de 1 minuto, una densidad de corriente de  $2 \text{ mA/mm}^2$  y con una velocidad de agitación moderada.

Se comprobó que el estado de la superficie del electrodo en lo que se refiere al estudio realizado, era similar con ambos tratamientos de pulido por lo que se prescindió del método de pulido electroquímico debido a los inconvenientes de trabajar con solución concentrada de ácido sulfúrico que terminaba por

atacar la película de resina epoxi que protegía las paredes exteriores del electrodo.

## II. 6. ELECTROLITOS.

Las soluciones empleadas se han preparado con sulfato de hidrazina e hidróxido potásico de la casa MERCK. La solución de fondo -solución de KOH- se purificó por electrolisis continuada durante un tiempo mínimo de doce horas e intensidad de corriente de 250 mA.

El sulfato de hidrazina se purificó por recristalización en agua bidestilada. Todas las soluciones empleadas se prepararon también con agua bidestilada.

En la preparación de éstas, se tuvo especial cuidado de que no estuvieran en ningún momento en contacto con el oxígeno del aire. Para ello, la solución de fondo ya preelectrolizada y contenida en el balón de almacenamiento, se pasaba por efecto de presión, con nitrógeno, a un matraz aforado lleno del mismo gas, a continuación se añadía la cantidad pesada de sulfato de hidrazina y una vez disuelta ésta, la solución obtenida se llevaba, directamente, a la célula de trabajo, conectando el matraz aforado a la entrada de dicha célula, por la que había pasado con anterioridad suficiente nitrógeno. Así, se eliminaba la posibilidad de que la hidrazina se oxidara por el oxígeno del aire.

La concentración de las soluciones de hidrazina se controlaba por análisis antes y después de cada experiencia.

## II. 7. METODO DE ANALISIS.

La determinación de la hidrazina se realizó mediante una yodatometría en las condiciones del método de Andrews ( 71 ). Consiste este método en valorar la hidrazina presente en la solución con yodato potásico 0,1 N en medio clorhídrico, hasta conseguir una decoloración de la capa de disolvente orgánico ( $\text{Cl}_4\text{C}$ ). El análisis se llevaba a cabo en caliente y empleando un agitador magnético.

La toma de la muestra se realizaba antes y después del proceso electroquímico, para tener en cuenta la posible oxidación de la hidrazina durante el proceso. Se comprobó que, en la mayor parte de las experiencias, la variación de concentración de hidrazina con el tiempo, durante la realización de éstas, no llegaba a alcanzar el 4%.

III. ADSORCION DE HIDRAZINA SO-  
BRE NIQUEL Y PLATINO.

### III. ADSORCION DE HIDRAZINA SOBRE NIQUEL Y PLATINO

En bastantes trabajos de los dedicados al estudio del mecanismo de oxidación anódica de la hidrazina sobre diversos metales, se había llegado a la conclusión de que, el fenómeno de la previa adsorción de la hidrazina sobre el metal substrato que actúa como ánodo, debía jugar un papel primordial en el mecanismo de la reacción oxidativa de esta sustancia, cuyos productos finales son nitrógeno y agua.

Sin embargo, hasta muy recientemente -Korovin y colaboradores en 1971- no había sido atacado el estudio de la adsorción de hidrazina sobre platino como fenómeno independiente. Los autores citados, empleando un método de impulsos y barridos anódicos de potencial muy rápidos, comprueban la realidad del fenómeno de adsorción de hidrazina sobre platino brillante(24).

En el presente trabajo se ha desarrollado un método muy sencillo y elemental que ha permitido, también, no sólo constatar la existencia del proceso de adsorción de la hidrazina sobre electrodos de niquel y platino, sino, además, estudiar la influencia que sobre estos procesos ejercen diversas variables como son: tiempo, potencial, concentración y temperatura, y fundamentalmente, el estado y pretratamiento de la superficie, en el caso del electrodo de niquel.

Es de señalar que, efectivamente, y como era de esperar, se ha encontrado que existe una correlación entre procesos de adsorción y oxidación de la hidrazina dependiendo del estado superficial del electrodo.

### III. 1. TECNICA EXPERIMENTAL.

La técnica utilizada fue simple y rudimentaria, por lo que los resultados obtenidos sólo son significativos, en tanto que presentan un carácter positivo. Los resultados negativos, por el contrario, no indican, en ningún momento, la ausencia de proceso de adsorción, sino, tan sólo, que ésta no ha podido ser detectada, dada la poca sensibilidad del método empleado.

Consistía esta técnica en poner el electrodo, previamente sometido al correspondiente tratamiento, en contacto con una solución de hidrazina en solución de fondo, fijando, para cada experiencia, la concentración de hidrazina, la temperatura de la solución, el tiempo de permanencia del electrodo y el potencial aplicado a éste.

Posteriormente, el electrodo se lavaba repetidas veces en solución de fondo, con el fin de eliminar la película líquida, y se llevaba a la célula de trabajo que contenía solución de fondo e inmediatamente, con el electrodo en reposo, se trazaba el potenciodinamograma anódico entre los límites de -900

a +300 mV y una velocidad de desplazamiento de potencial de 10 mV/  
/seg.

Toda la experiencia, tanto la adsorción como la oxidación, se realizaba en atmósfera inerte de nitrógeno.

Se procuró actuar lo más rápidamente posible y sin agitación de la solución, para minimizar el fenómeno de desorción espontánea.

Previamente, se había determinado la curva de la solución de fondo en la misma región de potenciales y la misma temperatura, con el electrodo sometido al mismo pretratamiento, pero, sin haber estado en presencia de hidrazina.

Para el estudio y comparación de los resultados obtenidos, es necesario llevar a cabo la medida de las áreas limitadas por las curvas potenciodinámicas dentro de determinadas zonas de potencial. Esta medida se llevó a cabo con un planímetro Aristo 1.100 L.

Dado que las coordenadas de las gráficas registradas son, respectivamente, intensidad en  $\mu\text{A}$  y tiempo en segundos, las áreas determinadas en estas gráficas tienen la dimensión de cantidad de electricidad, expresada en  $\mu\text{C}$ . Así que, de ahora en adelante, al referirse a resultados numéricos es indiferente hablar de áreas o de cantidades de electricidad.



### III. 2. ADSORCION SOBRE ELECTRODO-DE NIQUEL.

Se ha estudiado la adsorción sobre superficie de niquel desprovista de óxido, es decir, superficie reciente obtenida por pulido mecánico, inmediatamente antes de ser expuesta a la solución de hidrazina en estudio y, también, sobre superficie de Ni oxidada a un potencial inferior a +300 mV -potencial al que, se supone, según la bibliografía, que ha tenido lugar la formación de la capa de hidróxido de niquel divalente- (62) (63).

#### a) Potenciogramograma patrón.

En la fig. 3 curva a, se representa el potenciogramograma correspondiente a un electrodo de Ni de superficie reciente, no sometido a la acción de la hidrazina. En él se observa, que a un potencial de -650 mV comienza a formarse una onda cuya altura varía para cada experiencia, debido, probablemente, a la dificultad de reproducir, por pulido mecánico, un mismo valor del área real del electrodo. Esta onda se continua con otra que empieza a un valor de potencial de unos +300 mV, y, después, se continua con la zona de desprendimiento de oxígeno que en esta solución tendrá lugar a +500 mV.

La primera de estas ondas se puede adscribir a la formación del hidróxido de niquel divalente, mientras que la segunda, correspondería, a la posterior oxidación del hidróxido divalente a oxihidróxido de niquel trivalente ( 62 ).

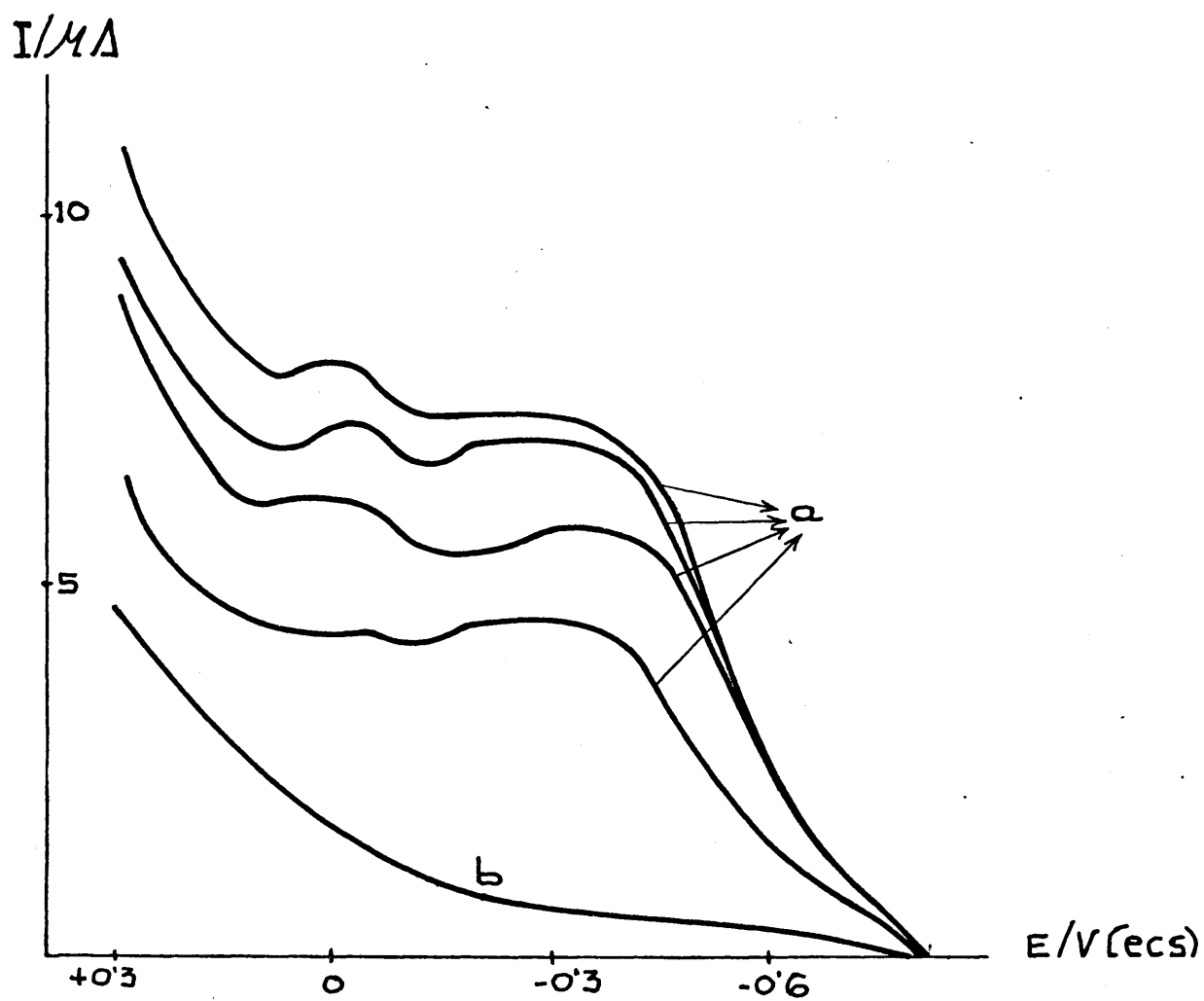


Fig. 3

Los potenciogramas a partir de electrodo previamente oxidado, es decir, recubierto del supuesto hidróxido de níquel divalente, son perfectamente reproducibles, y en ellos, la intensidad de corriente que aparece, es muy pequeña y sólo de carácter capacitativo, hasta llegar al valor del potencial, para el cual se inicia la formación de la capa de oxihidróxido trivalente fig. 3 curva b.

La comparación de ambos potenciogramas a y b confirma el supuesto de, que la primera onda que aparece en el a corresponde a la formación de la capa de hidróxido, que ya estaría formada al trazar el potenciograma b.

Evidentemente, las cantidades de electricidad medidas sobre diversas zonas de la curva de polarización representan las cantidades de óxido metálico formado en cada intervalo de potencial

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} I(E) dt = n F q \quad (\text{III. 2. 1})$$

donde Q cantidad de electricidad invertida en el proceso, n, número de electrones, F Faraday, q número de moléculas gramo de sustancia oxidada, I(E) intensidad en función del potencial, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> límites de potencial y t tiempo.

De la diferencia de los valores de las áreas limitadas por las curvas intensidad-potencial de los correspondientes potenciodinamogramas, obtenidos con electrodo de superficie reciente y superficie oxidada, curvas a y b en fig. 3, se puede calcular la cantidad de electricidad necesaria para la formación de una película de hidróxido de níquel divalente sobre toda la superficie del electrodo en estudio. Así pues, el valor de estas cantidades de electricidad puede ser considerado como una medida del área real del electrodo que es igual al producto del área geométrica, fácilmente medible, por el índice de rugosidad de la superficie  $i_r$ . Admitiendo que la película de hidróxido es monomolecular, y, puesto que, según (64), la cantidad de electricidad que corresponde por  $\text{cm}^2$  de superficie real de Ni es 0,65 mC;  $Q = 0,65 A i_r$ . Experimentalmente, se ha visto, que  $Q$ , oscila entre 500 y 600 mC para el electrodo de Ni de área geométrica  $0,11 \text{ cm}^2$ , luego el índice de rugosidad será:  $i_{r1} = 0,50 / 0,65 \cdot 0,11 = 3,9$ ;  $i_{r2} = 0,60 / 0,65 \cdot 0,11 = 8,3$ . Valores aceptables, dado el carácter mecánico del método de pulido.

b) Potenciodinamogramas con electrodos previamente sometidos a la acción de solución de hidrazina.

b. 1) Electrodo de Ni de superficie reciente.

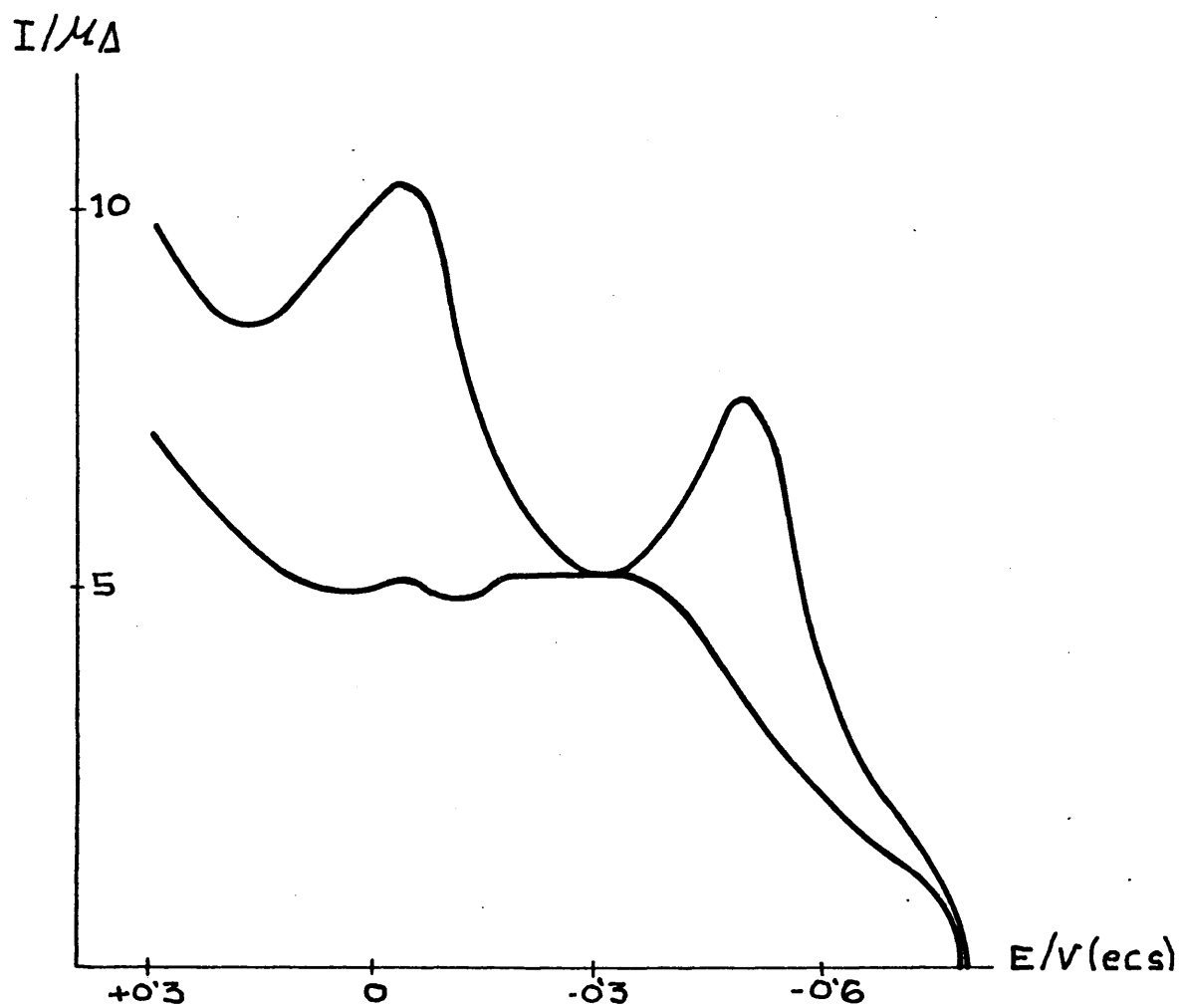
La forma general de los potenciodinamogramas obtenidos con electrodo de Ni de superficie recientemente pulida y sometida a la acción de una solución de hidrazina de concentración

y temperatura dadas, durante un cierto tiempo y con un potencial fijo, impuesto, es la representada en las fig. 4 y 5, curva a. En el semiciclo anódico, recorrido entre los límites definidos por el potencial de reposo correspondiente al electrodo en la solución de fondo y el de formación de óxido trivalente, se observa, en todos los casos, la aparición de dos ondas, una de ellas se inicia, practicamente, al potencial de reposo, (-800 mV) es decir, antes de que se alcance el potencial de formación de hidróxido divalente mientras que la otra, aparece en el intervalo de -250 a +100 mV. Entre estas ondas hay una región en la que la intensidad disminuye, sin llegar a anularse (fig. 4). En el semiciclo catódico, trazado inmediatamente a continuación, no aparece ninguna onda, fig. 5b, siendo la curva obtenida completamente análoga a la correspondiente curva catódica en solución de fondo con electrodo oxidado. Un segundo recorrido en sentido anódico (fig. 5 curva c) dá una curva que coincide con la de fondo sobre electrodo oxidado (curva b, fig. 3), lo que indica, que toda la hidrazina desapareció en el primer barrido de potencial y que el óxido de Ni no se reduce en el subsiguiente semiciclo catódico.

b.2) Electrodo de Ni de superficie previamente oxidada.

En este caso en el potenciogramma correspondiente (curva b, fig. 6) sólo aparecía una onda que coincide en forma e intervalo de potenciales, con la segunda onda de la curva a de

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.05M  
21°C  
3 min  
-700 mV  
10 mV/s



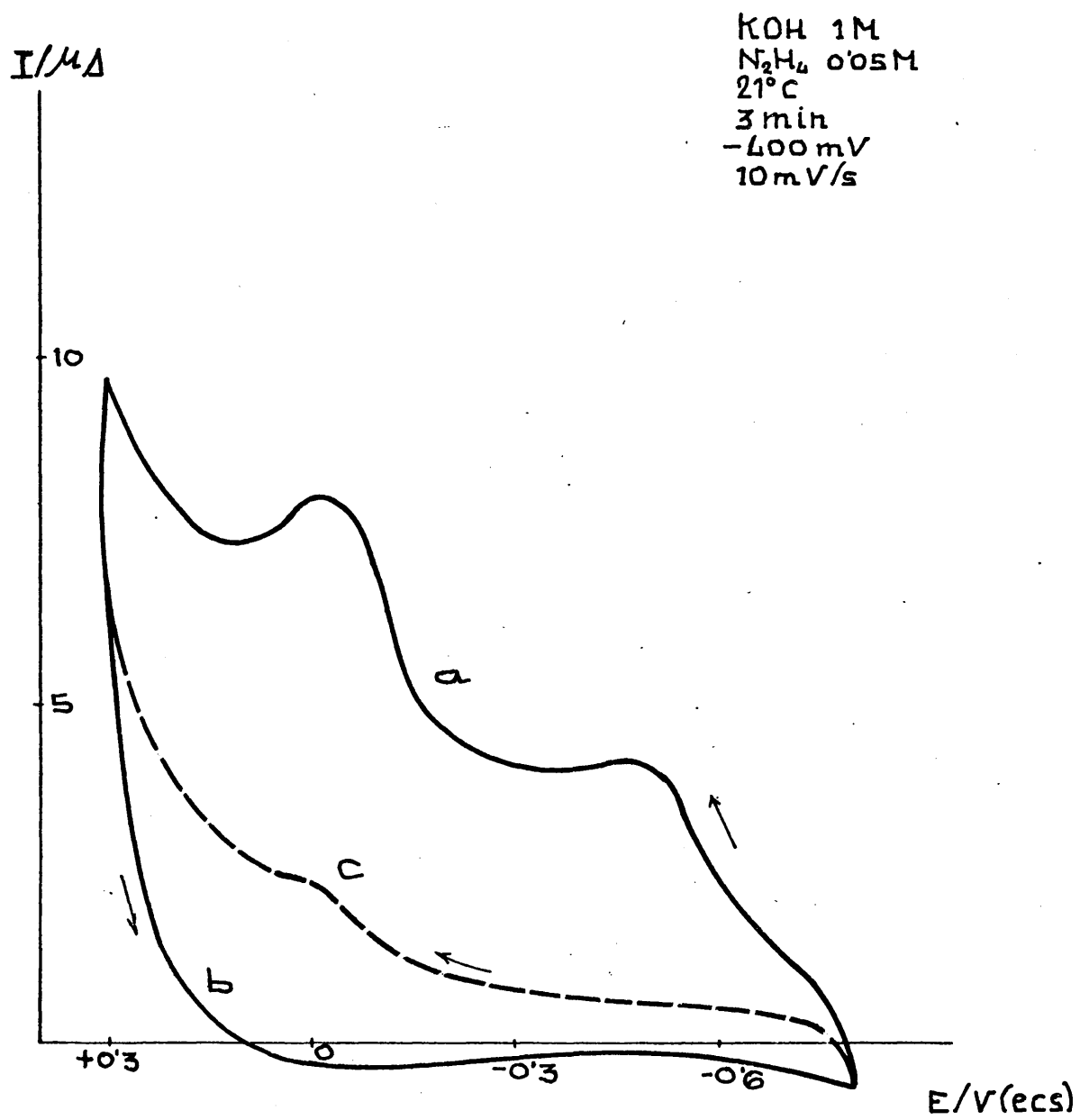


Fig. 5

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.25 M  
30°C  
-400 mV  
3 min  
10 mV/s

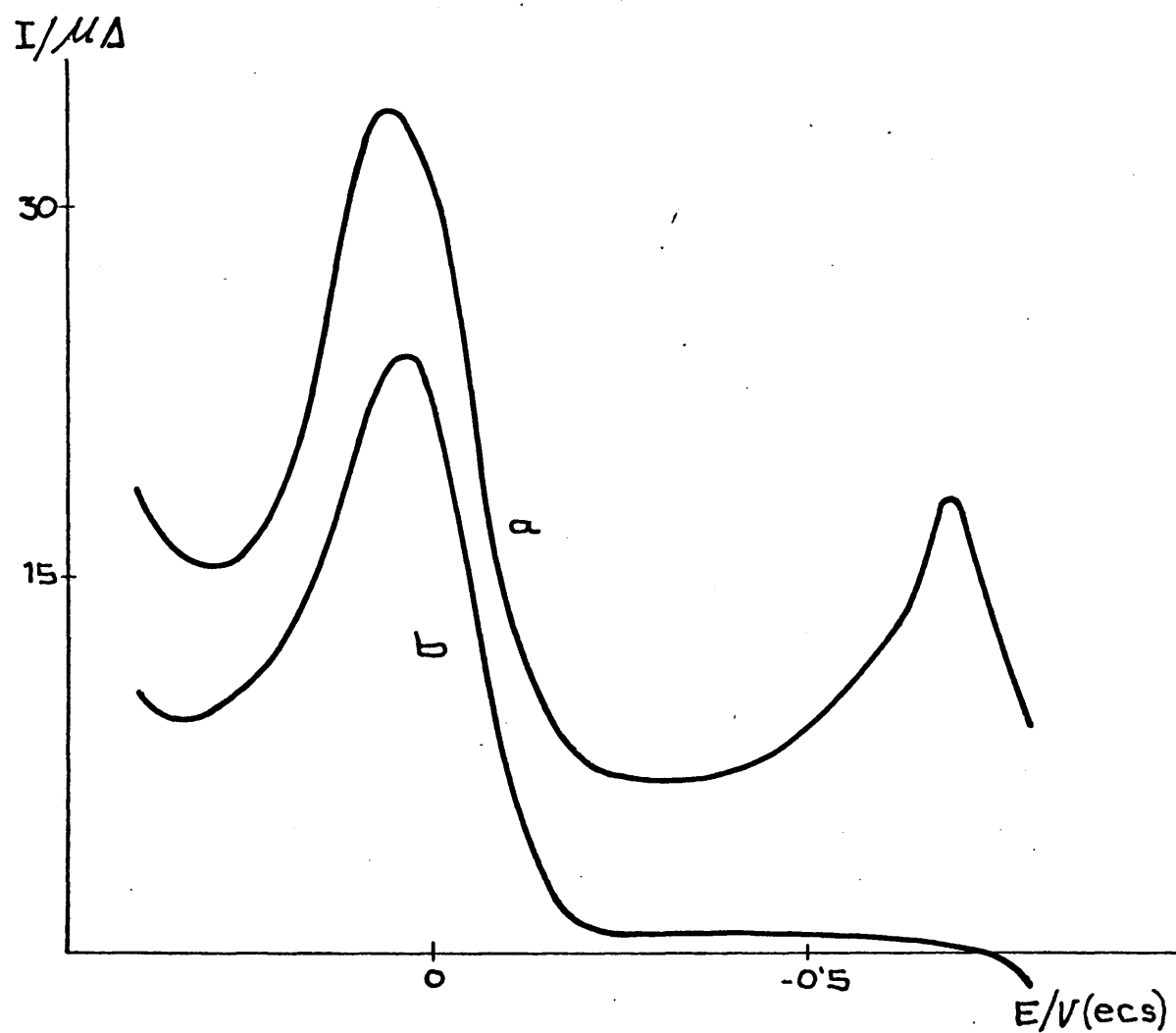


Fig. 6



la misma figura que fue obtenida con electrodo de superficie no oxidada. El semiciclo catódico es análogo en todas las curvas e igual al de la solución de fondo.

c) Desorción espontánea.

Dada la sencillez y elementalidad del método utilizado para determinar el grado de adsorción, es evidente, que los resultados obtenidos son siempre valores por defecto, puesto que, parte de la hidrazina adsorbida -a pesar de las precauciones tomadas de lavar el electrodo en soluciones desaereadas- puede ser oxidada por el oxígeno del aire, o bien, puede pasar a la solución de fondo por desorción espontánea. Para estudiar de una manera aproximada con qué velocidad se realiza este proceso, se ha llevado a cabo una serie de experiencias en que el electrodo de Ni oxidado, mantenido durante un tiempo fijo de 10 min. en solución 0,05 M de hidrazina a 0°C y potencial en reposo, se llevaba a la solución de fondo y se dejaba transcurrir un tiempo determinado antes de trazar el correspondiente potenciodinamograma.

En la fig. 7 están registrados los resultados obtenidos para tiempos de desorción de 1 a 5 min. Del examen de esta figura se deduce, que el proceso de desorción en el caso del Ni es relativamente lento, gracias a lo cual ha sido posible la determinación de las cantidades de hidrazina fijadas sobre el electrodo, en diversas condiciones experimentales. Como es lógico, pa-

KOH 1M  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  0.05 M  
30°C  
-400 mV  
10 mV/s

— 1 min  
- - - 3 "  
... 5 "

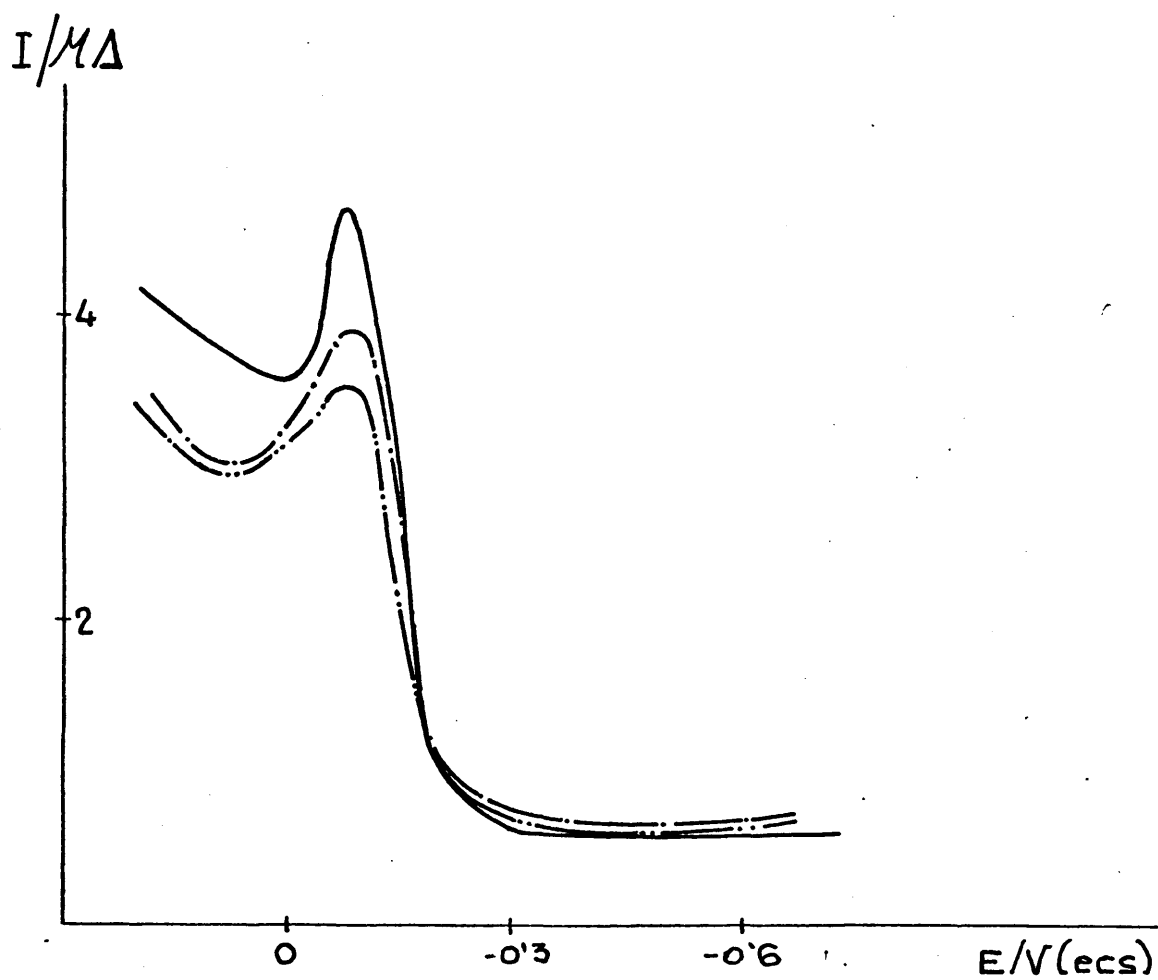


Fig. 7

ra poder establecer esta comparación entre las diversas experiencias, era necesario controlar el tiempo de permanencia del electrodo en la solución de fondo, antes de trazar el potenciodinamograma. Este tiempo, que se redujo al valor mínimo imprescindible dentro de las condiciones y montaje experimental dados, fue de 90 seg.

d) Adsorción de hidrazina en función del tiempo.

d. 1) Electrodo de Ni de superficie reciente.

Manteniendo constante la composición y la temperatura de la solución de hidrazina, así como el potencial impuesto al electrodo, se variaba, solamente, el tiempo que éste se mantiene sumergido en aquella.

En los potenciodinamogramas obtenidos inmediatamente a continuación -después de un tiempo de permanencia en la solución de 90 seg- se observaba, en todos los casos, la presencia de las dos ondas a que se hizo referencia en el apartado III. 2. b pero, se pudo comprobar, que, así como la segunda onda correspondiente al potencial comprendido entre -250 y +100 mV creció de forma continua con el tiempo -dentro del margen utilizado, que no llegó a exceder de 6 minutos- sin embargo, la 1ª onda iba disminuyendo hasta llegar casi a anularse (fig. 8).

En la figura 9. a, están representadas, en función del tiempo, para cada uno de los diversos potenciodinamo-

KOH 1 M  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  0.05 M  
 23°C  
 -400 mV  
 10 mV/s

— 1 min  
 --- 3 "  
 — 6 "

I/μA

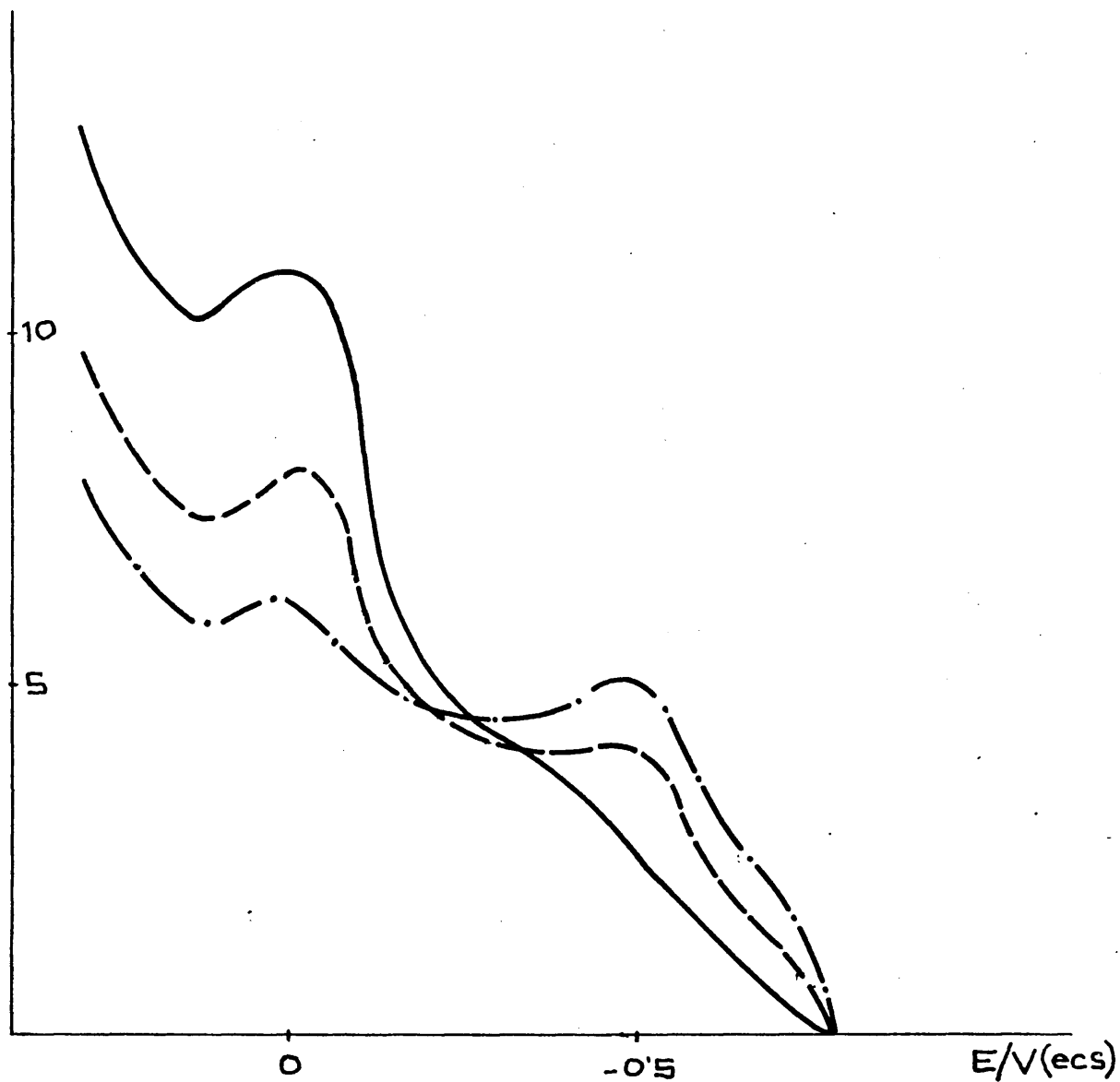


Fig. 8

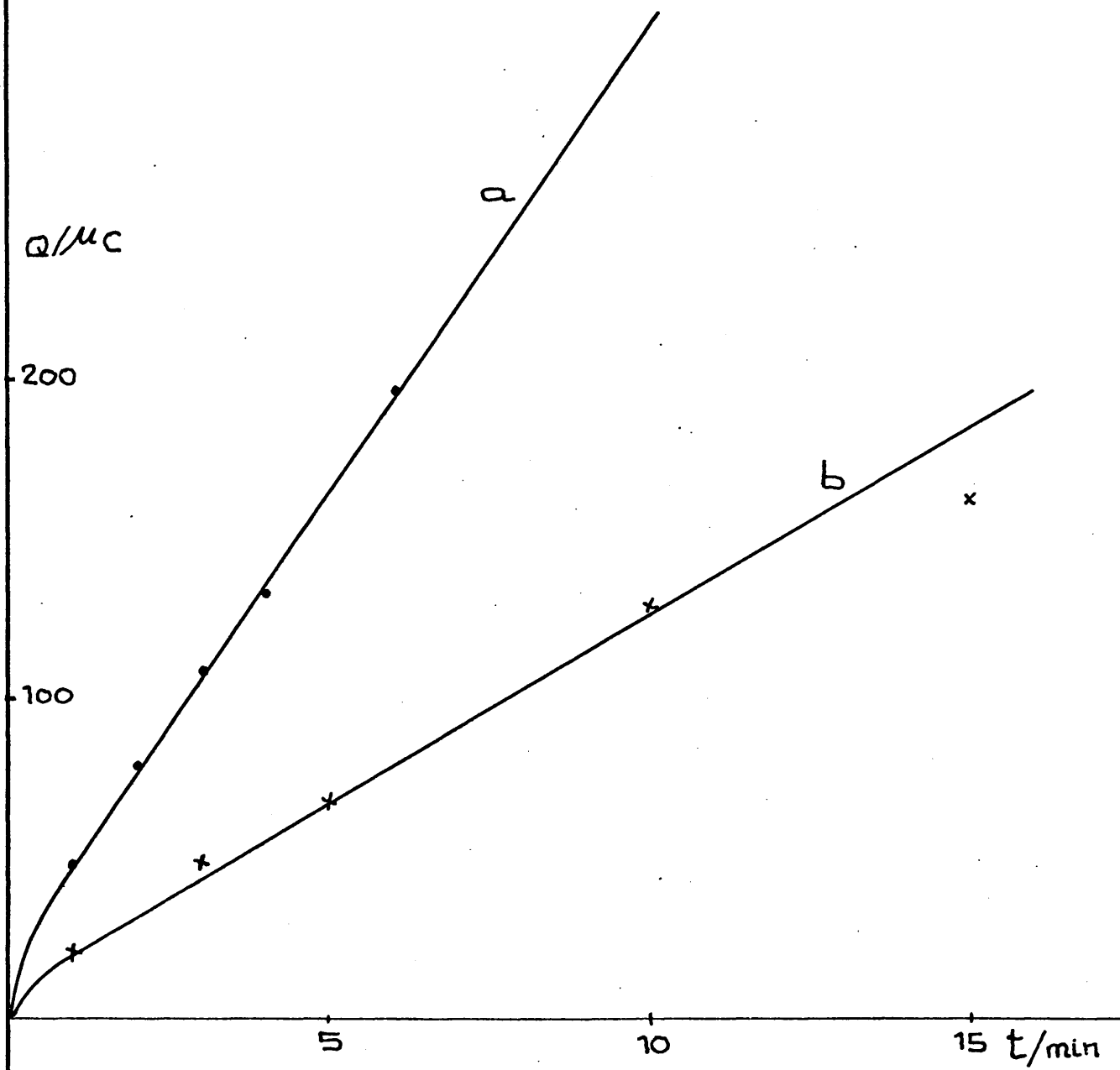


Fig. 9

gramas, las cantidades de electricidad correspondientes a la segunda de las ondas citadas fue realizada en las siguientes condiciones:

concentración de hidrazina	0,05 M
temperatura de la solución	23°C
potencial del electrodo	-400 mV

Como se puede apreciar, para tiempos cortos, la relación entre la cantidad de electricidad correspondiente a esta segunda onda y el tiempo, es prácticamente lineal. Por el contrario, la cantidad de electricidad determinada a partir de la primera onda se mantiene constante durante los dos primeros minutos, pero después, cae proporcionalmente con el cuadrado del tiempo, según se puede observar en la fig. 10.

d. 2) Electrodo oxidado.

En este caso los resultados obtenidos son muy análogos a los correspondientes a la segunda onda del electrodo de superficie reciente, fig. 11 y fig. 9, b.

En la primera de estas figuras se representan los potenciogramas obtenidos en solución de hidrazina 0,05 M, y temperatura de 0°C, mientras que en la fig. 9, b se han representado, en función del tiempo de permanencia del electrodo en la solución problema, las cantidades de electricidad obtenidas a partir de las áreas definidas por estas curvas.

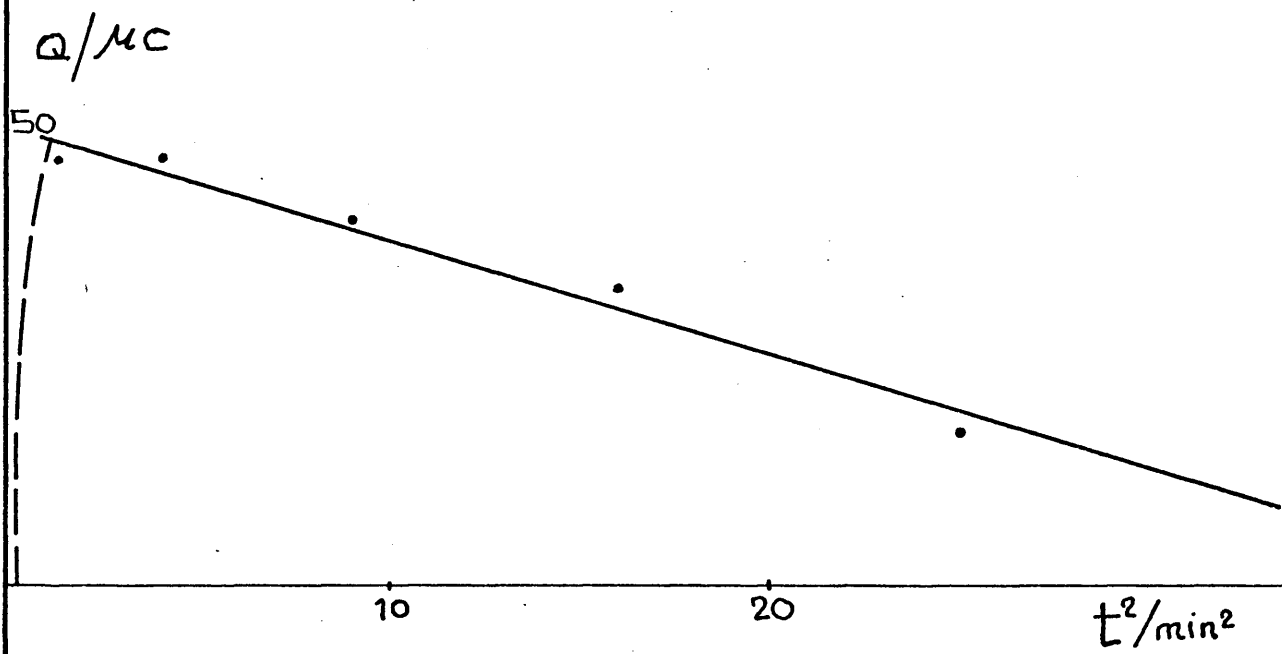


Fig. 10

KOH	1M	.....	1 min
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.05M	.....	3 "
0°C		.....	5 "
-400 mV		-----	10 "
10 mV/s		————	15 "

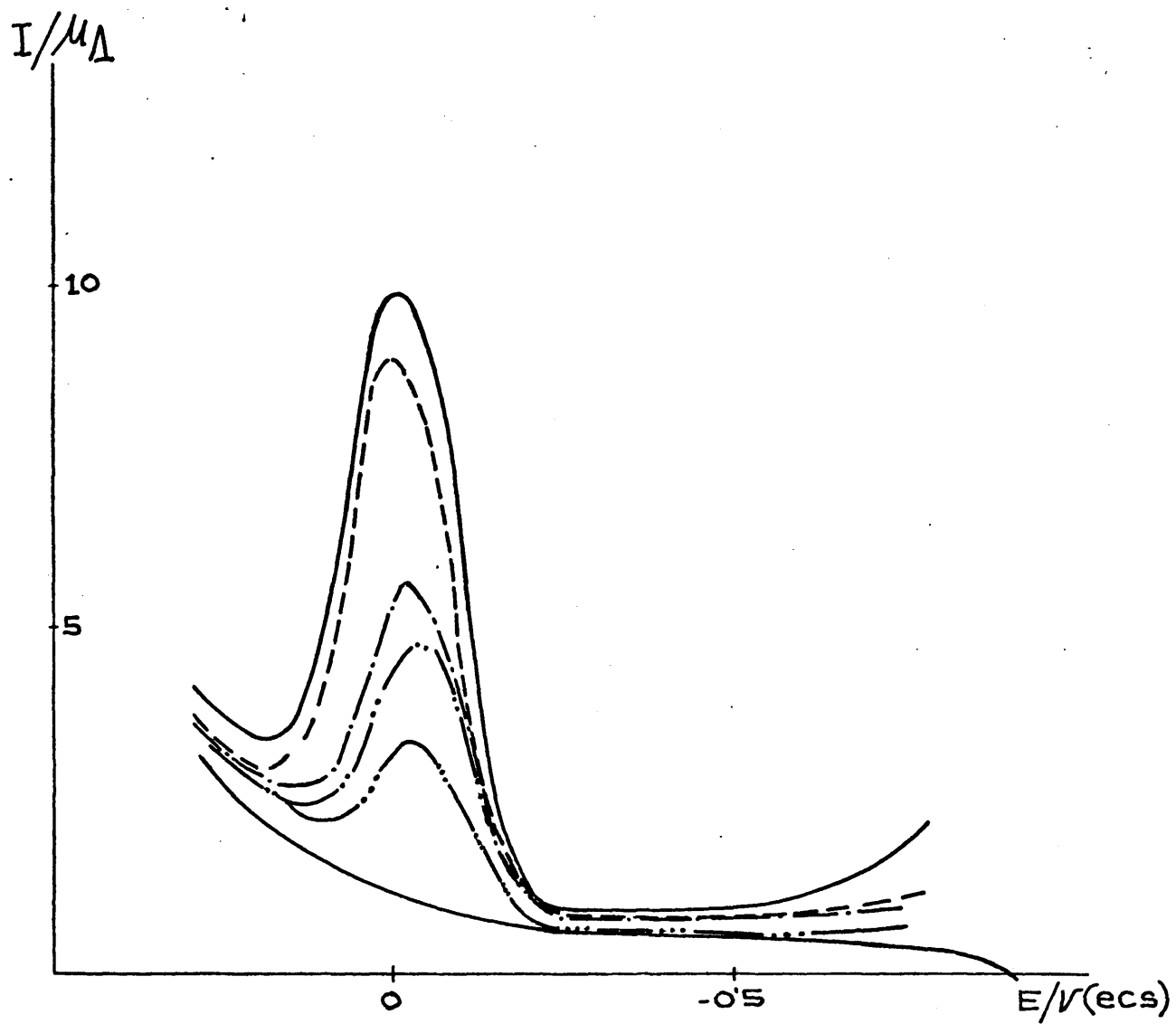


Fig. 11



e) Influencia del potencial aplicado.

Al electrodo, puesto en contacto con la solución de hidrazina, se le imponía, potencioestáticamente, un potencial cuyo valor estaba comprendido en un intervalo en el cual no pudiera tener lugar ningún proceso electroquímico, a excepción de la posible formación de capa de óxido o hidróxido de Ni divalente. Se procuró evitar potenciales demasiado negativos a los que se pudieran producir la adsorción de hidrógeno sobre el metal sustrato. En consecuencia, el intervalo de potencial elegido fue de -700 a -300 mV frente al e. c. s.

e. 1) Electrodo de superficie reciente.

El potencial influye de forma distinta sobre las áreas limitadas por cada una de las ondas de oxidación que aparecen en el potenciodinamograma. Así, el área de la primera onda tiende a aumentar a potenciales más negativos mientras que en la zona de -500 a -300 mV permanece prácticamente invariable dentro de los errores experimentales de su determinación. Por el contrario, el área de la segunda zona, o sea, aquella que aparece en la región de potenciales de oxidación más positivos, presenta claramente un máximo para un valor del potencial de adsorción de -350 a -300 mV.

e. 2) Electrodo oxidado.

También en este caso, el área definida por la onda del potenciodinamograma toma un valor máximo para un potencial de adsorción de -350 mV. El resultado es lógico, dado que esta onda única es asimilable a la segunda onda aparecida en los potenciodinamogramas trazados en electrodo de Ni recientemente pulido.

f) Influencia de la concentración de hidrazina.

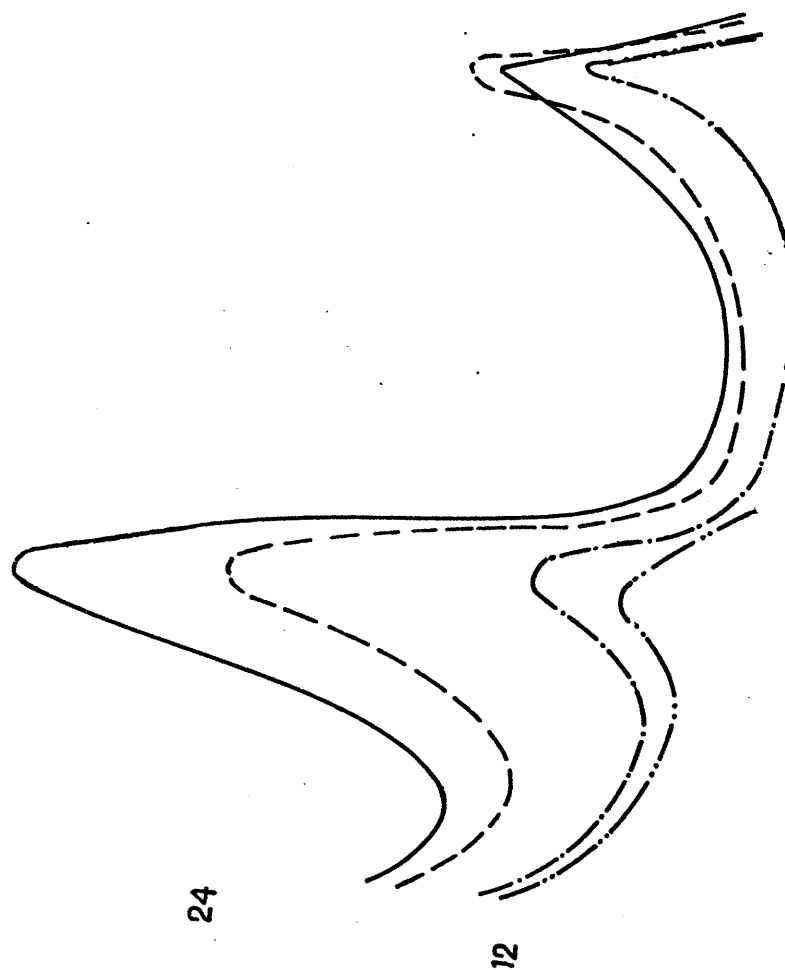
La concentración de las soluciones de hidrazina, en las que se introducía el electrodo, después de sometido al tratamiento correspondiente, se varió, desde 0,03 M hasta 0,25 M. El electrodo se mantenía en cada una de estas soluciones a 22°C durante 3 minutos y a un potencial de -400 mV.

f. 1) Electrodo de superficie reciente.

En la fig. 12 se dan algunos de los potenciodinamogramas de la serie de experiencias realizadas para los diversos valores de concentración de hidrazina. Como puede observarse, el efecto de esta variable es muy poco acusado en la zona correspondiente a la primera onda de oxidación, pero, sin embargo, el segundo pico de oxidación se eleva notablemente al ir aumentando la concentración en hidrazina de la solución en que se mantuvo previamente el electrodo.

KOH 1M  
 30°C  
 3min  
 -400 mV  
 10 mV/s

Line Style	Concentration
—	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 0.025 M
- · - · -	" 0.12 M
- - -	" 0.19 M
—	" 0.25 M



-0.5

E V(ecs)

Ft -12

Admitiendo que las ondas o picos que aparecen en los potenciodinamogramas, corresponden a la oxidación de toda la hidrazina adsorbida, presente sobre el electrodo en el momento de trazar aquellos, las áreas limitadas por dichos picos de oxidación darán, directamente, las cantidades de electricidad consumidas en el correspondiente proceso de oxidación y, por tanto, las cantidades de hidrazina, expresadas en milimoles o miligramos, que quedaron fuertemente ligadas a la superficie del electrodo y que resistieron el repetido lavado con solución de fondo.

En la fig. 13, a están representadas las cantidades de electricidad invertidas en los procesos de oxidación, correspondientes al intervalo de potenciales de -250 a +100 mV, en función de las concentraciones de hidrazina.

Los puntos experimentales, para concentraciones no muy altas, definen, con alguna aproximación, una línea recta que pasa por el origen. Es de tener en cuenta, que las áreas medidas, equivalentes a cantidades de hidrazina adsorbida sobre el electrodo y después oxidada, dan valores aparentes, siempre por defecto, puesto que no se puede prescindir del fenómeno de desorción que tiene lugar, tanto durante el proceso de lavado, como durante el tiempo que el electrodo permanece sumergido en la solución, antes de aplicarle el barrido de potencial correspondiente. En primera aproximación, se puede suponer, que la cantidad de hidrazina

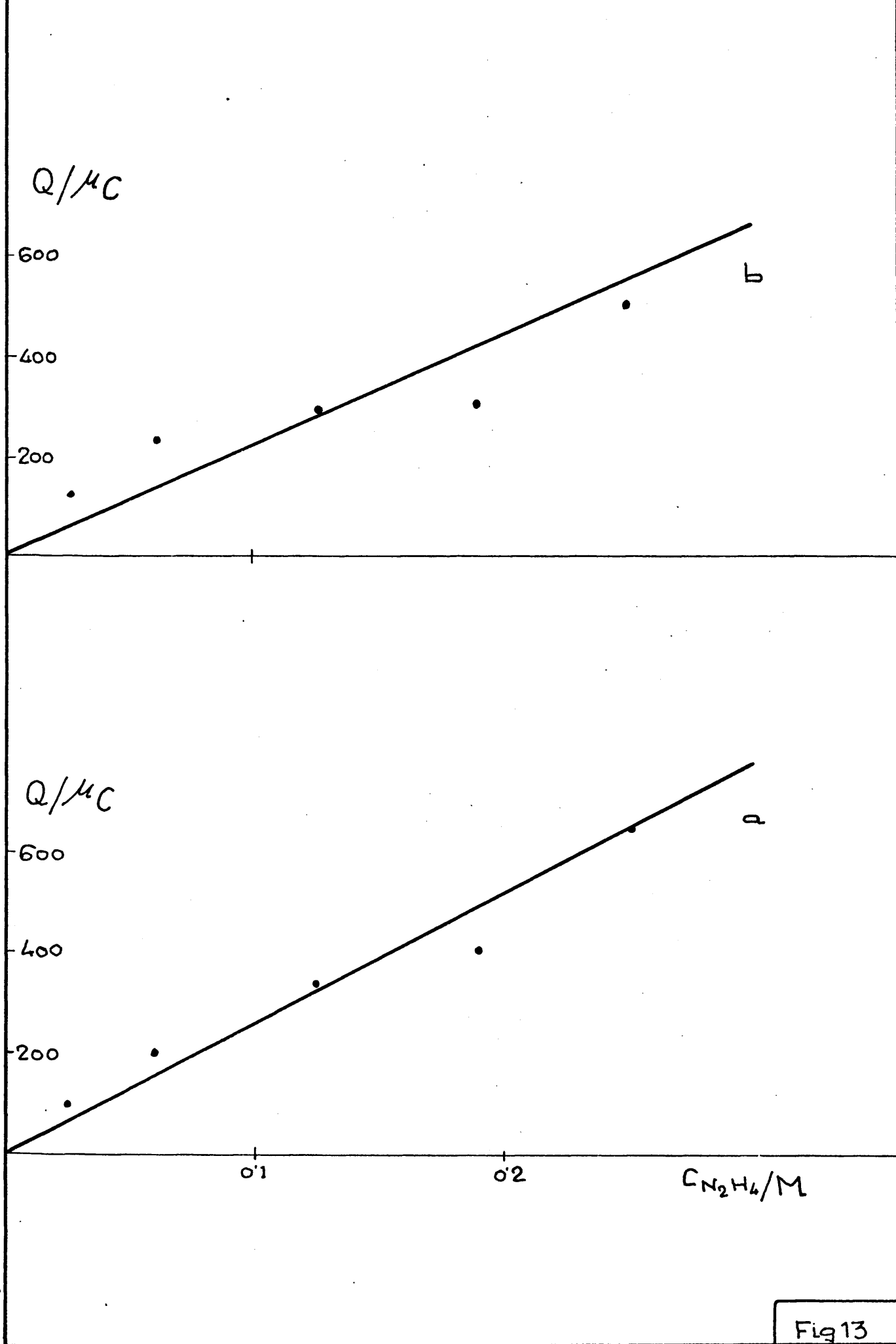


Fig 13

desorbida  $\Delta Q$  es proporcional a la cantidad total de esta sustancia presente sobre la superficie del electrodo  $Q_r$  y al tiempo que está el electrodo sumergido en la solución de fondo  $t_d$

$$\Delta Q = k'_1 Q_r t_d \quad (\text{III, 2, 2})$$

En consecuencia, las cantidades de electricidad medidas  $Q_a$  son unos valores aparentes, que estarían relacionadas con las cantidades de electricidad  $Q_r$ , correspondientes a las cantidades de hidrazina realmente adsorbidas sobre el electrodo, por la sencilla expresión

$$Q_a = Q_r - \Delta Q = Q_r (1 - k'_1 t_d) \quad (\text{III, 2, 3})$$

en donde  $k'_1$  representaría una constante de velocidad de desorción en la solución de fondo y  $t_d$  el tiempo de desorción. Recordando los resultados obtenidos al estudiar la influencia de la variable tiempo de permanencia del electrodo en solución de hidrazina, fig. 9, y teniendo en cuenta lo que se ha indicado más arriba, resulta, que la cantidad de electricidad aparente o experimental es función de la concentración y directamente proporcional al tiempo de adsorción

$$Q_a = k f(C) t_{ad} \quad (\text{III, 2, 4})$$

en donde  $C$  es la concentración de la solución de hidrazina,  $t_{ad}$  es el tiempo de adsorción y  $k$  una constante de proporcionalidad. De (III, 2, 3) y (III, 2, 4) se deduce.

$$Q_r = \frac{k f(C) t_{ad}}{(1 - k'_1 t_d)} \quad (\text{III, 2, 5})$$

f.2) Electrodo oxidado.

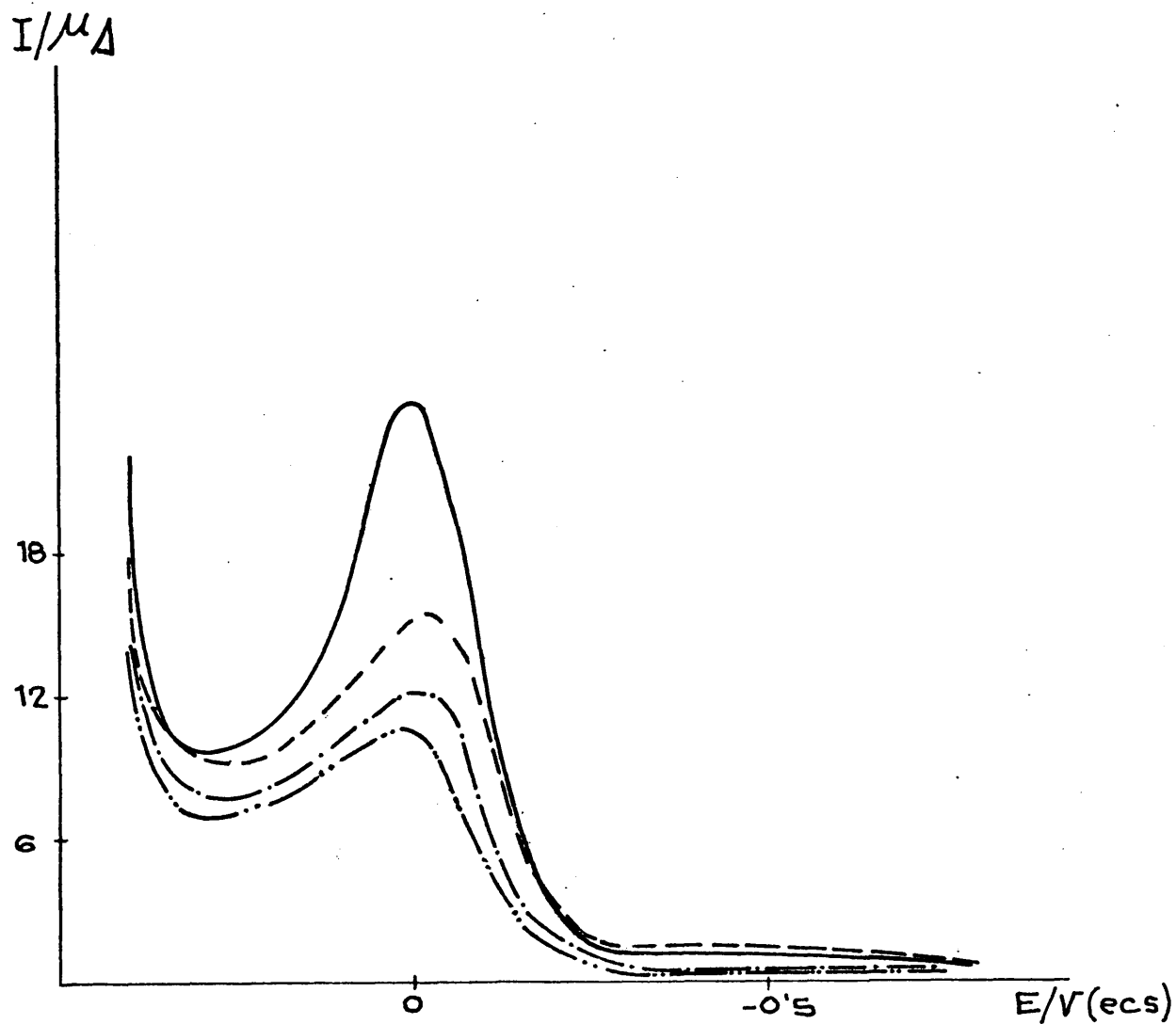
Los resultados son análogos a los correspondientes a la segunda onda de oxidación obtenida sobre electrodo de superficie reciente.

En la figura 14 se dan algunos de los potenciogramas registrados y en la fig. 13, b la representación, en función de la concentración de la solución de hidrazina, de las cantidades de electricidad, calculadas a partir de las áreas definidas por las curvas experimentales. Aunque hay cierta dispersión de puntos, sin embargo, teniendo en cuenta los errores propios del método utilizado, se puede concluir que, en primera aproximación, parece existir una relación de proporcionalidad directa entre ambas variables, lo mismo que en el caso de la segunda onda del electrodo de superficie reciente.

De la comparación de las curvas a y b de la fig. 9 y de las figs. 13, a y 13, b, se hace evidente, que en todos los casos, a igualdad de tiempo de adsorción, y a partir de un cierto valor de concentración de solución de hidrazina, se cumple, que

KOH 1M  
 30° C  
 3 min  
 -400mV  
 10mV/s

-----  $N_2H_4$  0.06 M  
 -.-.-.- " 0.12 M  
 - - - - " 0.14 M  
 \_\_\_\_\_ " 0.25 M





la cantidad de electricidad, correspondiente a la segunda zona de oxidación de hidrazina adsorbida sobre electrodo de Ni de superficie reciente, es bastante superior a la de la única onda de oxidación en electrodo de superficie ya oxidada, aunque las correspondientes ondas coincidan, en el intervalo de potencial a que aparecen y en el sentido de su modificación con las diversas variables estudiadas, tal vez con excepción de la temperatura, como se verá a continuación.

g) Grado de recubrimiento.

A partir de los potenciogramas obtenidos con electrodo recientemente pulido en solución de fondo, y admitiendo, que la superficie real del electrodo no se hubiera modificado, se puede calcular la cantidad de electricidad que correspondería a un recubrimiento unidad con hidrazina  $Q_o = 2 Q_s$ , siendo  $Q_s$  la cantidad de electricidad necesaria para la formación de una capa de hidróxido de níquel divalente que recubriera la superficie total del electrodo.

De aquí se puede determinar el grado de recubrimiento  $\theta$ , para una experiencia determinada

$$\theta = \frac{Q_a}{Q_o} = \frac{Q_a}{2 Q_s} \quad (\text{III, 2, 6})$$

Dado que, por la forma en que fue llevada a cabo la parte experimental, el índice de regosidad de la superficie variaba en cada experiencia, el supuesto de partida no es cierto y, por tanto, los valores del grado de recubrimiento, así calculado, sólo tienen un valor indicativo.

En la tabla I, se recogen algunos de estos valores correspondientes a las dos ondas de oxidación presentes sobre electrodo pulido y a la única onda en electrodo oxidado, en diferentes condiciones de concentración de hidrazina y temperatura. Los tiempos de adsorción han sido en todos los casos de 3 minutos.

Como puede observarse en esta tabla, para concentraciones bajas de hidrazina, los índices de recubrimiento son muy bajos, pero, aparece constantemente superior el correspondiente a la segunda onda de oxidación del electrodo recientemente pulido. Al aumentar la concentración, los índices de recubrimiento se elevan rápidamente, llegando a valores próximos a la unidad en el caso del electrodo recientemente pulido, ya que aquí, evidentemente, el índice de recubrimiento total  $\theta_s$  será la suma de los índices de recubrimiento parciales correspondientes a cada uno de los adsorbatos formados  $\theta_s = \theta_1 + \theta_2$ .

Estos valores, tan altos, encontrados, hacen suponer, que, para concentraciones superiores de hidrazina el equilibrio se alcanza más rápidamente y que, en consecuencia, k, la

TABLA I

T(°C)	C(M)	Superficie reciente		Superficie oxidada
		$\theta$		$\theta$
		1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	
0	0,05	-	-	0,05
23	0,05	0,05	0,11	0,10
23	0,05	0,02	0,12	-
30	0,05	-	0,16	0,04
40	0,05	0,19	0,14	0,05
50	0,05	0,18	0,10	0,09
60	0,05	0,21	0,13	0,08
70	0,05	0,20	0,15	0,09
80	0,05	-	-	0,08
30	0,03	0,15	0,10	0,12
30	0,06	0,17	0,20	0,23
30	0,12	0,22	0,34	0,29
30	0,19	0,24	0,41	0,30
30	0,25	0,22	0,65	0,50

constante de velocidad de adsorción sería, a su vez, una función de la concentración.

#### h) Acción de la temperatura.

En esta serie de experiencias se fijaron los tiempos de adsorción, concentración de hidrazina y potencial aplicado, que fueron, respectivamente, 3 min. 0,05 M y -400 mV y se varió la temperatura entre 30°C y 80°C.

##### h.1) Electrodo de superficie reciente.

Frente a la temperatura, las dos ondas de oxidación encontradas sobre níquel pulido parecen tener un comportamiento bastante análogo. Las áreas definidas por las curvas, o sea las cantidades de hidrazina adsorbidas y presentes sobre el electrodo en el instante de trazar el potenciodinamograma, presentan un valor mínimo para una temperatura de unos 50°C, fig. 15 curvas a y b. A partir de 70°C parece observarse una tendencia a tomar un valor estable.

##### h.2) Electrodo oxidado.

En este caso la variación con la temperatura de la cantidad de hidrazina adsorbida es bastante diversa. No se observa la presencia de ningún mínimo, sino de una rama ascendente seguida de una zona de valor constante que comienza ya a la temperatura de 50°C (fig. 15, c).

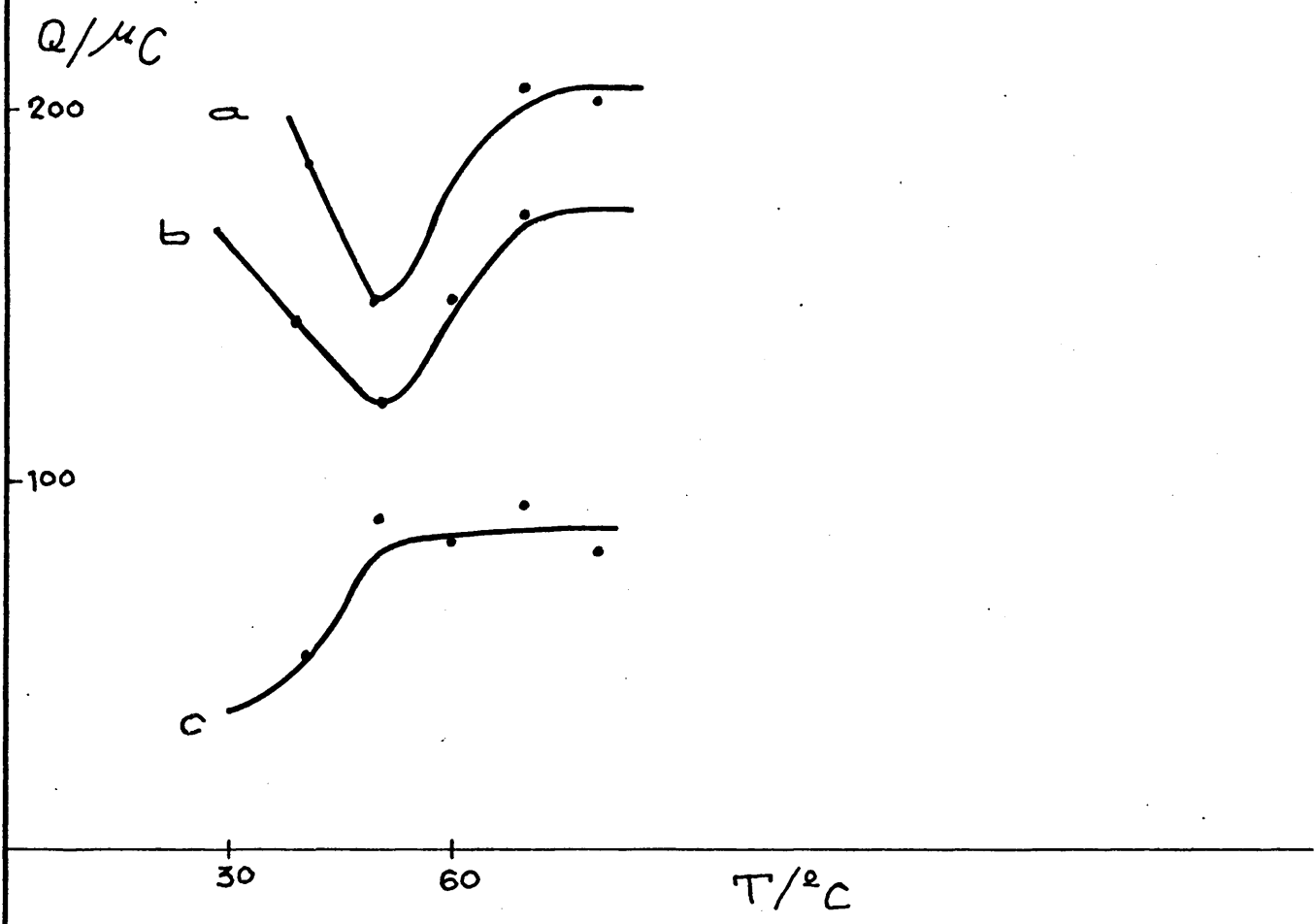


Fig. 15

i) Oxidación de hidrazina adsorbida.

Dado que las ondas de oxidación, encontradas en los potenciogramas en estudio, corresponden a la oxidación de una sustancia ya adsorbida sobre el electrodo y que, por lo tanto, en las relaciones densidad de corriente -potencial encontrados no intervienen, de modo alguno, ni los procesos de difusión hacia el electrodo ni de adsorción sobre el metal substrato, es de admitir, que los únicos procesos posibles son; el puramente electroquímico o de descarga y tal vez, algún proceso de reacción química en superficie.

Hay que tener en cuenta que, en este caso, oxidación de sustancia ya adsorbida sobre el electrodo - en la ecuación cinética fundamental que liga las magnitudes, intensidad y potencial, la concentración en volumen estará sustituida por la concentración en superficie  $\Gamma$  o sea por el recubrimiento  $\theta$  definido por

$$\theta = \frac{Q_t}{Q_o} = \frac{Q_t}{2 Q_s} \quad (\text{III, 2, 6})$$

multiplicado por la concentración unidad  $\Gamma_m$

$$\Gamma = \theta \Gamma_m \quad (\text{III, 2, 7})$$

$\underline{Q}_t$  representa la cantidad de hidrazina presente en el electrodo en el instante  $t$ , expresada en cantidad de electricidad,  $\underline{Q}_o$  sería la cantidad de electricidad necesaria para oxidar la hidrazina adsorbida, para el caso de recubrimiento total o unidad y  $\underline{Q}_s$  es la cantidad de electricidad precisa para la formación de una capa monomolecular de hidróxido de níquel divalente que recubra totalmente el electrodo. Dado, que el cambio de electrones en las respectivas ecuaciones globales de oxidación, es de 4 y 2, se cumplirá  $\underline{Q}_o = 2 \underline{Q}_s$ .

$\Gamma_m$  está expresado por

$$\Gamma_m = \frac{\underline{Q}_s}{2 FA} = \frac{\underline{Q}_o}{4 FA} \quad (\text{III, 2, 8})$$

siendo A el área del electrodo.

El valor de  $\underline{Q}_s$  es una medida del área eficaz o real del electrodo y viene dada por el producto del área geométrica por el índice de rugosidad. Según ya se indicó antes (ap. III. 3. b. 1), este valor se puede medir a partir de las áreas determinadas por las ondas de oxidación, encontradas en los potenciodinamogramas correspondientes a electrodos de superficie reciente en solución de fondo; admitiendo que estas ondas corresponden a la formación de hidróxido de níquel divalente. En dicho apartado se dan también los valores encontrados experimentalmente para  $\underline{Q}_s$ .

En consecuencia, la ecuación cinética simplificada, tomará la forma:

$$i = \theta \cdot \sum_m n \cdot AF \cdot k_0 \exp \frac{-n_c F(E - E_0)}{RT} \quad (\text{III, 2, 9})$$

en donde  $\underline{n}$  es el número de electrones intercambiados en el proceso global o sea 4 y  $\underline{n_c}$  es el número de electrones intercambiados en la etapa más lenta determinante de la velocidad total del proceso,  $\underline{k_0}$  será la constante de velocidad del proceso para el potencial  $\underline{E_0}$  que es el potencial al cual se inicia el proceso de oxidación. Las demás letras tienen los significados usuales.

Según va procediendo la oxidación de la sustancia adsorbida disminuye su concentración superficial, o sea el grado de recubrimiento  $\underline{\theta}$ , que en consecuencia, es una función del tiempo:

$$\theta_t = \theta_i - \Delta\theta \quad (\text{III, 2, 10})$$

$\underline{\Delta\theta}$  representa la cantidad de sustancia ya oxidada en el instante  $\underline{t}$  referida a la cantidad máxima adsorbible  $\underline{2Q_s}$  y  $\underline{\theta_i}$  es el recubrimiento inicial.



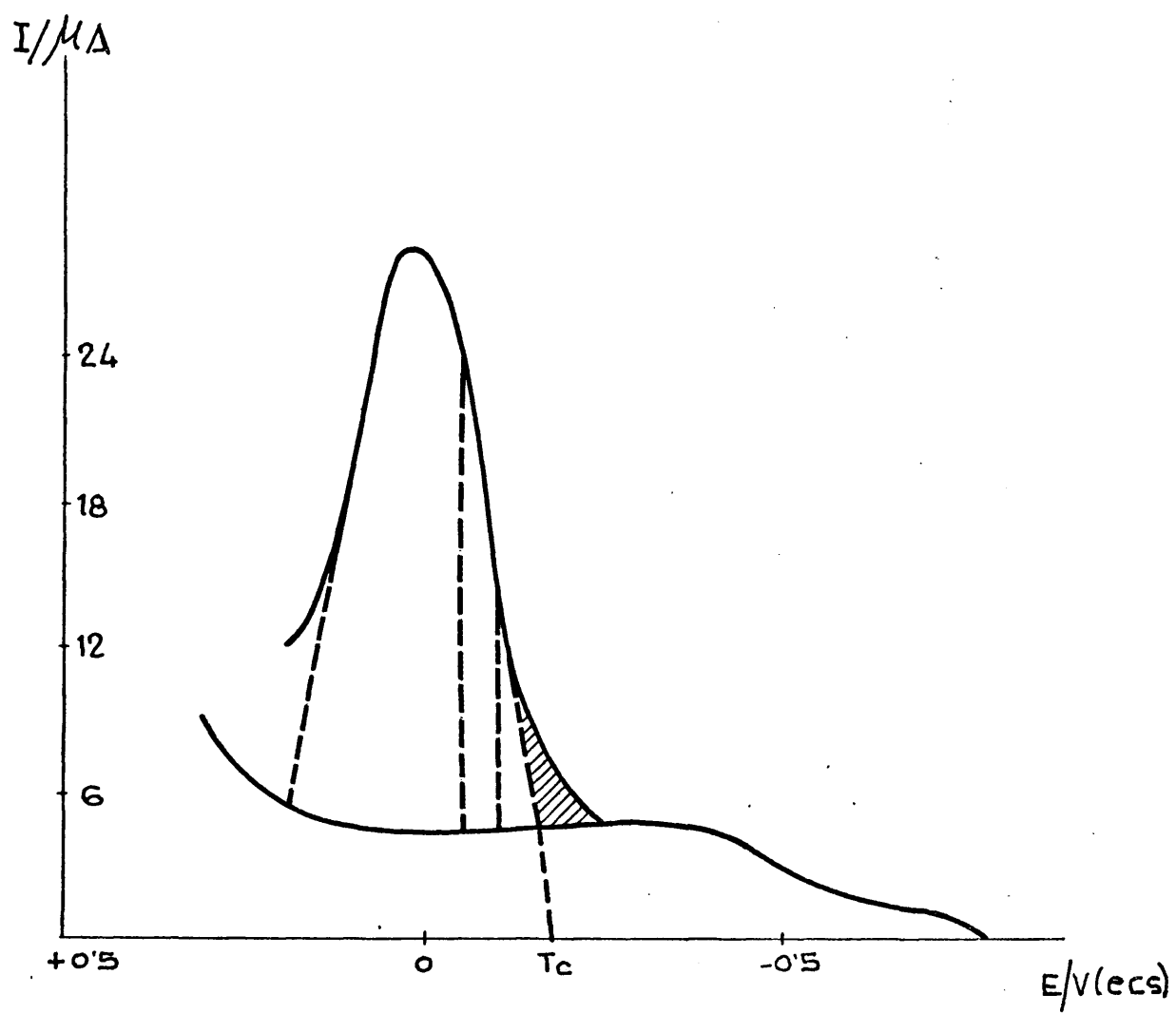


Fig. 16

Así pues:

$$\Delta \theta = \frac{\Delta Q}{2 Q_s} \quad (\text{III, 2, 11})$$

De la fig. 16, se deduce, que  $\Delta Q$  es fácilmente calculable por la expresión

$$\Delta Q = \Delta Q_0 + \frac{1}{2} I_t (t - t_c) \quad (\text{III, 2, 12})$$

en donde  $\Delta Q_0$  es el área rayada en la figura y  $t_c$  es el tiempo para el cual se inicia la parte más pendiente de la curva.

Sustituyendo el grado de recubrimiento por la relación entre las cantidades de electricidad

$$\theta_t = \frac{Q_t}{2 Q_s} \quad (\text{III, 2, 6})$$

e introduciendo (III, 2, 12) en la ecuación (III, 2, 10), resulta

$$\theta_t = \frac{1}{2 Q_s} \left[ Q_i - \Delta Q_0 - \frac{I_t (t - t_c)}{2} \right] \quad (\text{III, 2, 12})$$

sustituyendo  $\int_m$  de (III, 2, 8) y tomando logaritmos queda finalmente

$$\log \frac{I_t}{Q_i - \Delta Q_0 - \frac{I_t (t - t_c)}{2}} = \log k_0 - \frac{n F (E - E_0)}{2,3 RT} \quad (\text{III, 2, 14})$$

Los valores de  $I_1$  se obtienen por diferencia de las correspondientes alturas, para un potencial dado, en los potenciogramas obtenidos con electrodo exento de hidrazina y con hidrazina adsorbida.

En la fig. 17 están dadas algunas de las rectas obtenidas por aplicación de la ecuación (III, 2, 14) a los datos experimentales obtenidos, tanto para las dos ondas de oxidación que aparecen sobre un electrodo pulido, como para la única onda que se presenta a un electrodo oxidado. En la tabla II se recogen los valores de los parámetros cinéticos  $n_c \beta$  y  $k_o$ , conseguidos a partir de dichas representaciones semilogarítmicas y correspondientes a las diversas ondas de oxidación con níquel pulido y oxidado.

En la columna 1 se da la temperatura a que se realizaron las experiencias.

Del examen de esta tabla se desprende que  $n_c \beta$  es próximo a 0,5 lo que sugiere un valor de  $n_c$  igual a la unidad y  $\beta \simeq 0,5$ .

Las constantes de velocidad dadas, en cada caso, corresponden al valor de potencial para el cual se inicia la oxidación  $E_o$ . Los valores de estas constantes de velocidad de dimensión  $t^{-1}$  del mismo orden para cualquiera de las ondas de oxidación estudiadas.

• -1<sup>a</sup> ONDA ELECTRODO DE SUPERFICIE RECIENTE

○ -2<sup>a</sup> " " " " "

△ -2<sup>a</sup> " " OXIDADO

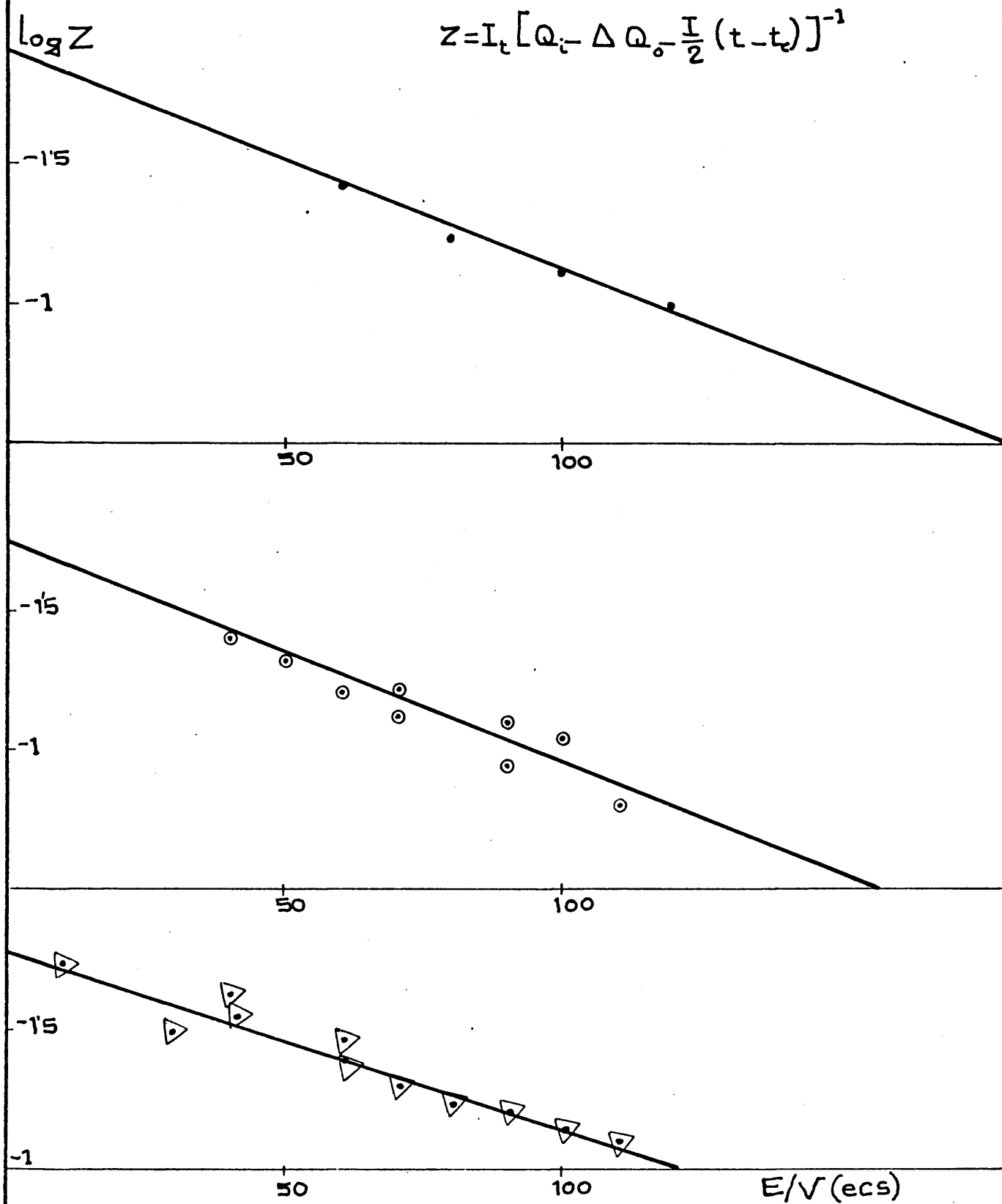


Fig 17

TABLA II

T °C	Superficie reciente				Superficie oxidada	
	1 <sup>a</sup>		2 <sup>a</sup>			
	n <sub>c</sub>	Ko s <sup>-1</sup>	n <sub>c</sub>	Ko s <sup>-1</sup>	n <sub>c</sub>	Ko s <sup>-1</sup>
30	-	-	0,40	1,6 . 10 <sup>-2</sup>	0,40	1,6 . 10 <sup>-2</sup>
30	-	-	0,47	1,9 . 10 <sup>-2</sup>	0,45	1,2 . 10 <sup>-2</sup>
30	-	-	-	-	0,43	1,4 . 10 <sup>-2</sup>
50	0,44	1,2 . 10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-
70	0,43	0,8 . 10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-

j) Discusión de resultados.

De un primer examen del conjunto de resultados obtenidos, se hace evidente, que la hidrazina se adsorbe fuertemente sobre la superficie de Ni, bien sobre el metal desnudo, o bien, sobre el metal recubierto de hidróxido. La adsorción es enérgica, pero el proceso tiene lugar muy lentamente, como lo demuestra el hecho de que, aún, a tiempos tan altos como 16 minutos, para concentraciones de hidrazina 0,05 M no se hubiera logrado un valor constante de cantidad de hidrazina adsorbida. Este hecho ha impedido la determinación del tipo de la correspondiente isoterma de adsorción, puesto que, en general, no se han llegado a alcanzar las condiciones de equilibrio.

Paralelamente, el proceso de desorción es también muy lento y ésto, justamente es lo que ha permitido detectar y estudiar el fenómeno de adsorción de hidrazina mediante la sencilla técnica experimental empleada.

Otro hecho, también muy claramente derivable de los resultados experimentales, es el papel primordial que juega en el fenómeno de adsorción, el estado de la superficie del electrodo. Así, sobre superficie metálica libre, obtenida por abrasión mecánica que arrastra cualquier capa de óxido superficial previamente existente, se forma un adsorbato de hidrazina que se oxida a un potencial mucho más negativo que el compuesto de adsorción

formado sobre superficie metálica oxidada.

Es de señalar, que como se ha visto en las figuras 6, b, 11, 14, en los potenciodinamogramas obtenidos a partir de electrodos de níquel recientemente pulido aparece, no sólo la onda de oxidación del primer adsorbato al que se acaba de aludir, sino, también, una segunda onda que, en principio, por sus características, zona de potenciales en que aparece y dependencia con las variables estudiadas -salvo, quizá, la temperatura- se puede asimilar a la onda de oxidación que corresponde al adsorbato formado sobre el Ni oxidado. Este resultado no es de extrañar, puesto que, durante el tiempo de permanencia del electrodo en la solución de hidrazina, y, con el fin de impedir la formación de hidrógeno adsorbido, el electrodo ha sido sometido a un potencial para el cual se produce la oxidación del mismo, como se puede comprobar en la fig. 3. La gradual oxidación del electrodo explicaría suficientemente la caída con el tiempo, del área de oxidación de la primera onda sobre electrodo pulido que aparece reflejada en la fig. 10.

De forma análoga se puede explicar que, a igualdad de tiempo de adsorción, el área de la primera onda de oxidación sea más reducida cuanto más positivo es el potencial impuesto al electrodo durante su permanencia en la solución de hidrazina. Efectivamente, la oxidación de la superficie libre del electrodo transcurrirá más rápidamente cuanto más positivo sea el valor del poten-

cial de oxidación y, por ello, será menor la zona del electrodo recubierta con el correspondiente adsorbato. La hidrazina adsorbida irá siendo desplazada de la superficie de níquel según este se vaya oxidando, pero, por otra parte, la hidrazina es capaz de adsorberse sobre la superficie de hidróxido, de  $Ni$  recién formada. En consecuencia, el área de la segunda onda aumentará con el tiempo y con el potencial impuesto.

Ya se ha comentado que la segunda onda de oxidación de las curvas potenciodinámicas obtenidas con electrodo de superficie reciente coincide en hábito y en intervalo de potenciales con la única onda que aparece en el potenciodinamograma obtenido con un electrodo oxidado. Así pues, ambas ondas deben corresponder a la oxidación de un mismo adsorbato de hidrazina y puesto que, al menos en el segundo caso, el electrodo está completamente oxidado, es de suponer que, en ambos casos, la hidrazina estará ligada, no directamente sobre el metal, sino a través del correspondiente óxido o hidróxido divalente.

Así pues, independientemente del hecho de que la especie adsorbida sea, o no, siempre la misma -ión hidrazonio, molécula de hidrazina hidróxido, etc. - lo que varía en ambos casos, sin ninguna duda, es la naturaleza del substrato, esto es: metal libre y óxido o hidróxido metálico.



En el apartado III. 2. a. ya se hizo resaltar el hecho de que, a pesar de la similitud encontrada entre la segunda onda de oxidación del electrodo recientemente pulido y la única onda del oxidado, sin embargo, las alturas de estas ondas y, por consiguiente, las áreas limitadas por ellos. eran constantemente superiores en las curvas potenciodinámicas correspondientes al electrodo pulido. Este hecho se pudo constatar en todas las series de experiencias realizadas variando el tiempo, el potencial o la concentración.

Ahora bien, hay que tener en cuenta, que en la mayor parte de las experiencias realizadas no se habrá conseguido el estado de equilibrio y que, por tanto, un área menor no indica, forzosamente, una menor capacidad de adsorción, sino que puede significar, simplemente, una velocidad de adsorción más baja y también una mayor velocidad de desorción durante el tiempo de lavado, o ambas cosas a la vez.

Efectivamente, las áreas medidas corresponden a las cantidades de hidrazina adsorbidas sobre el electrodo y remanente en éste después de todo el proceso operatorio, y, según se indicó en el apartado III. 2. f, entre ambas cantidades de hidrazina, registrada  $Q_a$  y realmente adsorbida  $Q_r$  se puede admitir que existe la relación:

$$Q_a = Q_r (1 - k' t_d) \quad (\text{III, 2, 13})$$

Puesto que, además, se ha comprobado experimentalmente que las  $Q_a$ , en primera aproximación, depende linealmente del tiempo de adsorción y son función de la concentración de hidrazina, las  $Q_r$  deben estar relacionadas con estas variables de forma análoga. En consecuencia, se podrá escribir:

$$Q_r = k f(C) \cdot t_{ad} = \frac{Q_a}{(1 - k' t_d)} \quad (\text{III, 2, 15})$$

Utilizando los subíndices 1 y 2 para los valores correspondientes al electrodo pulido y al electrodo oxidado, respectivamente, se tendrá:

$$\frac{Q_{a1}}{Q_{a2}} = \frac{k_1 (1 - k'_2 t_d)}{k_2 (1 - k'_1 t_d)} > 1 \quad (\text{III, 2, 16})$$

Es decir, a igualdad de tiempos de adsorción y desorción, temperatura y concentración, la relación entre las cantidades de hidrazina adsorbida, sobre electrodo recientemente pulido y oxidado y electrodo recubierto previamente con una capa de hidróxido, dependen de las constantes de velocidad de adsorción y desorción  $k$  y  $k'$ . Los resultados experimentales parecen probar, que sobre superficie de hidróxido de níquel en formación, la constante de velocidad de adsorción es superior a la correspondiente constante sobre hidróxido de níquel ya envejecido, es decir,  $k_1 > k_2$  y pro-

blemente también  $k'_1 > k'_2$ .

### III. 3. ELECTRODO DE PLATINO.

Se intentó estudiar la adsorción de hidrazina sobre electrodo de platino por el mismo método empleado con el electrodo de níquel, pero, en este caso, los resultados han sido poco satisfactorios. En general, no se observa ninguna onda de oxidación en el potenciodinamograma obtenido con electrodo de platino que estuvo en presencia de solución de hidrazina. Este resultado negativo no quiere decir, en ninguna manera, que la hidrazina no se halla adsorbida y presente en el electrodo; ha podido desaparecer en el proceso operatorio intermedio entre el tratamiento en la solución y el trazado de la curva  $I - E$ , bien por oxidación espontánea en el aire, favorecida por la acción catalítica del platino, o bien, por desorción rápida en las soluciones de lavado y de trabajo. Efectivamente, en algunas experiencias en que se prescindió del lavado del electrodo en agua o en solución de fondo y se procuró eliminar la película líquida por repetido desplazamiento del electrodo dentro de la solución de fondo en que se iba a trazar el potenciodinamograma, en éste se pudo apreciar la presencia de una onda de oxidación en la zona de potenciales de  $-700$  a  $-900$  mV y que parece coincidir con la encontrada por Korovin y colaboradores al estudiar la adsorción de hidrazina sobre platino por el método de barridos rápidos de potencial (

IV. OXIDACION DE HIDRAZINA SOBRE.

ELECTRODO DE PLATINO

#### IV. OXIDACIÓN DE HIDRAZINA SOBRE ELECTRODO DE PLATINO

Se ha llevado a cabo el estudio de la oxidación de hidrazina sobre electrodo de platino, en medio alcalino, utilizando un método experimental consistente en el trazado de curvas potenciodinámicas con electrodo rotatorio de disco y electrodo rotatorio de anillo-disco.

Las variables a estudiar han sido, velocidad de rotación del electrodo, temperatura y concentración de hidrazina.

Se utilizaron tres distintos electrodos, uno de ellos fue adquirido a la firma Tacusel de Solea (Lyon) Los radios correspondientes del disco, e interior y exterior del anillo tenían los valores  $r_1 = 2,015$ ,  $r_2 = 2,165$  y  $r_3 = 2,41$  mm. respectivamente. Los otros dos electrodos fueron construidos en el laboratorio, en colaboración con el taller mecánico del Instituto Rocasolano. Para ellos se cumplía  $r_1 = 2,55$ ,  $r_2 = 2,7$ ,  $r_3 = 4,0$  mm.; y  $r'_1 = 2,6$ ,  $r'_2 = 2,75$ ,  $r'_3 = 4,1$  mm. El primero de estos electrodos estaba hecho con Pt espectroscópicamente puro, mientras que el segundo contenía paladio en una proporción de 0,13 % según datos obtenidos por el correspondiente análisis espectroscópico.

Con este último electrodo se realizaron algunas experiencias para estudiar la influencia de la naturaleza y composición del metal substrato en el proceso de oxidación de la hidrazina.

#### IV.1. METODOS DE PRETRATAMIENTO DEL ELECTRODO

Los métodos de tratamiento previo aplicados a estos electrodos de Pt, fueron similares a los que se utilizarán también en el curso del estudio con electrodo de Ni. Solamente se prescindió del tratamiento mecánico de pulido por abrasión. El método electroquímico de pre-tratamiento consistía en, someter al electrodo, sumergido en solución de fondo, a una serie de barridos de potencial, con una velocidad de 10 mV/sg, entre los límites correspondientes a los potenciales de desprendimiento de oxígeno e hidrógeno, durante un tiempo determinado y finalizando siempre el tratamiento en semiciclo catódico; También se utilizó, en algunos casos, el método que consistía en someter al electrodo a un desprendimiento intenso de hidrógeno, consiguiendo así una superficie limpia y cargada de hidrógeno.

#### IV. 2. OXIDACION DE HIDRAZINA SOBRE ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO DE PLATINO

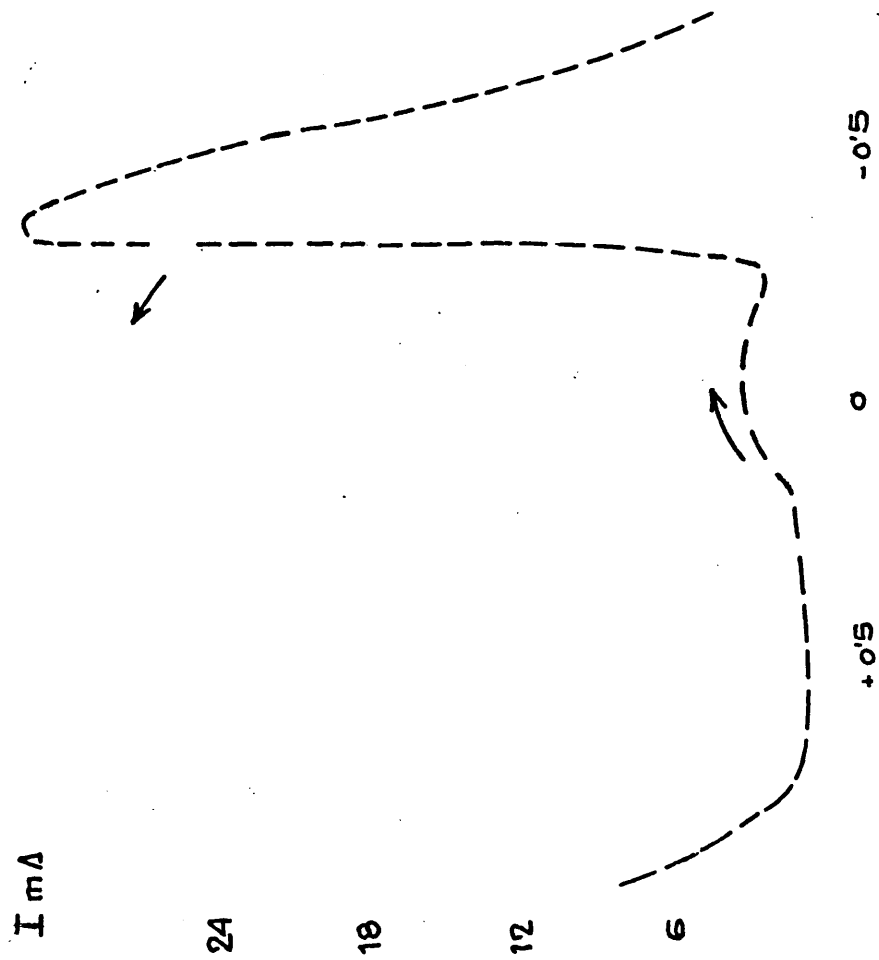
##### a) Potenciodinamogramas en solución de hidrazina.

Los potenciodinamogramas correspondientes a un electrodo de disco de platino en solución de hidrazina, presentan la forma general que se observa en la fig. (18).

Se encuentra una única onda, que comienza para un valor de potencial muy próximo al de reposo, y presenta un peldaño de altura constante, que se mantiene hasta un valor de potencial de  $+200 \text{ mV}$ , a partir del cual, comienza una caída de intensidad bastante brusca, llegando ésta a alcanzar un valor prácticamente nulo para un potencial de  $+700 \text{ mV}$ . A potenciales más positivos, para los que se inicia el proceso de desprendimiento de oxígeno, la intensidad vuelve a aumentar.

En el semiciclo catódico se observa un fenómeno muy pronunciado de histéresis, la intensidad registrada en el potenciodinamograma es prácticamente cero hasta que se alcanza el potencial de  $+200 \text{ mV}$ , para el cual, se inicia una pequeña onda, seguida de un aumento muy brusco de intensidad. Esta rápida variación de intensidad aparece siempre para un valor

0  
 $N_2H_4$  0.05 M  
20°C  
15 mV/s  
2400 rpm



$E/V(\text{ecs})$   $F_1$  .1



de potencial de -300 mV, independientemente de la velocidad de rotación del electrodo.

**b) Variación de la intensidad de corriente**  
**con la velocidad de rotación::**

La intensidad correspondiente a la zona ascendente de la curva, es decir, la comprendida entre el potencial inicial hasta unos - 500 mV, parece ser independiente de la velocidad de rotación del electrodo, por el contrario, las intensidades límites o sea, las intensidades correspondientes a los peldaños, aumentan con la velocidad de rotación del electrodo.

Si se representan los valores de estas intensidades límites en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo se encuentran unas líneas rectas que pasan por el origen y cuyas pendientes varían con la temperatura y con la concentración en hidrazina de la solución estudiada.

Suponiendo que estos peldaños de intensidad fueron de difusión y, aplicando la ley de Levich

$$I_d = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{-1/6} \cdot W^{1/2} \cdot C_s \quad (\text{IV, 2, 1})$$

en donde

$n$  = nº de electrones

$F$  = Faraday

$A$  = Area del electrodo

$D$  = Coeficiente de difusión

$\nu$  = Viscosidad cinemática

$C_s$  = Concentración en la solución

se calculan los coeficientes de difusión, encontrándose unos valores que concuerdan bastante bien con los que aparecen en la bibliografía (13)  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  y que como se verá en el apartado (V, 2, c) son algo superiores a los que se obtuvieron con el electrodo de níquel.

En la tabla III se dan los valores de estos supuestos coeficientes de difusión.

TABLA III

Temp. $^\circ\text{C}$	$D$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
0	$0,43 \cdot 10^{-5}$
19	$0,90 \cdot 10^{-5}$
30	$1,65 \cdot 10^{-5}$
40	$2,17 \cdot 10^{-5}$
50	$2,73 \cdot 10^{-5}$
60	$2,78 \cdot 10^{-5}$

Estos valores de D varían de forma aproximadamente lineal con la temperatura, siendo su coeficiente de temperatura referido a  $D_{25}^{\circ}$  del 3 % por grado de temperatura.

c) Ecuación de Tafel y parámetros cinéticos

Se han determinado las rectas de Tafel y parámetros cinéticos correspondientes a la parte de la zona ascendente de la curva de polarización para la que las intensidades son independientes de la velocidad de rotación del electrodo. Se han encontrado unos valores para los coeficientes  $b$  y  $\frac{n}{\beta}$  que se recogen en la tabla IV.

TABLA IV

Pt brillante			Pt cargado de H <sub>2</sub>	
T <sup>o</sup> C	$\frac{1}{b}$ mV	$\frac{n}{\beta}$	$\frac{1}{b}$ mV	$\frac{n}{\beta}$
0	466	0,11	500	0,11
19	486	0,12	-	-
30	456	0,13	424	0,14
40	640	0,13	550	0,11
50	490	0,13	510	0,12
60	-	-	510	0,13

Evidentemente, los valores encontrados para  $n\beta$  son excesivamente bajos, aún para el caso  $n = 1$  que, ciertamente sería el más probable.

d) Influencia de la concentración de hidrazina.

Orden de reacción.

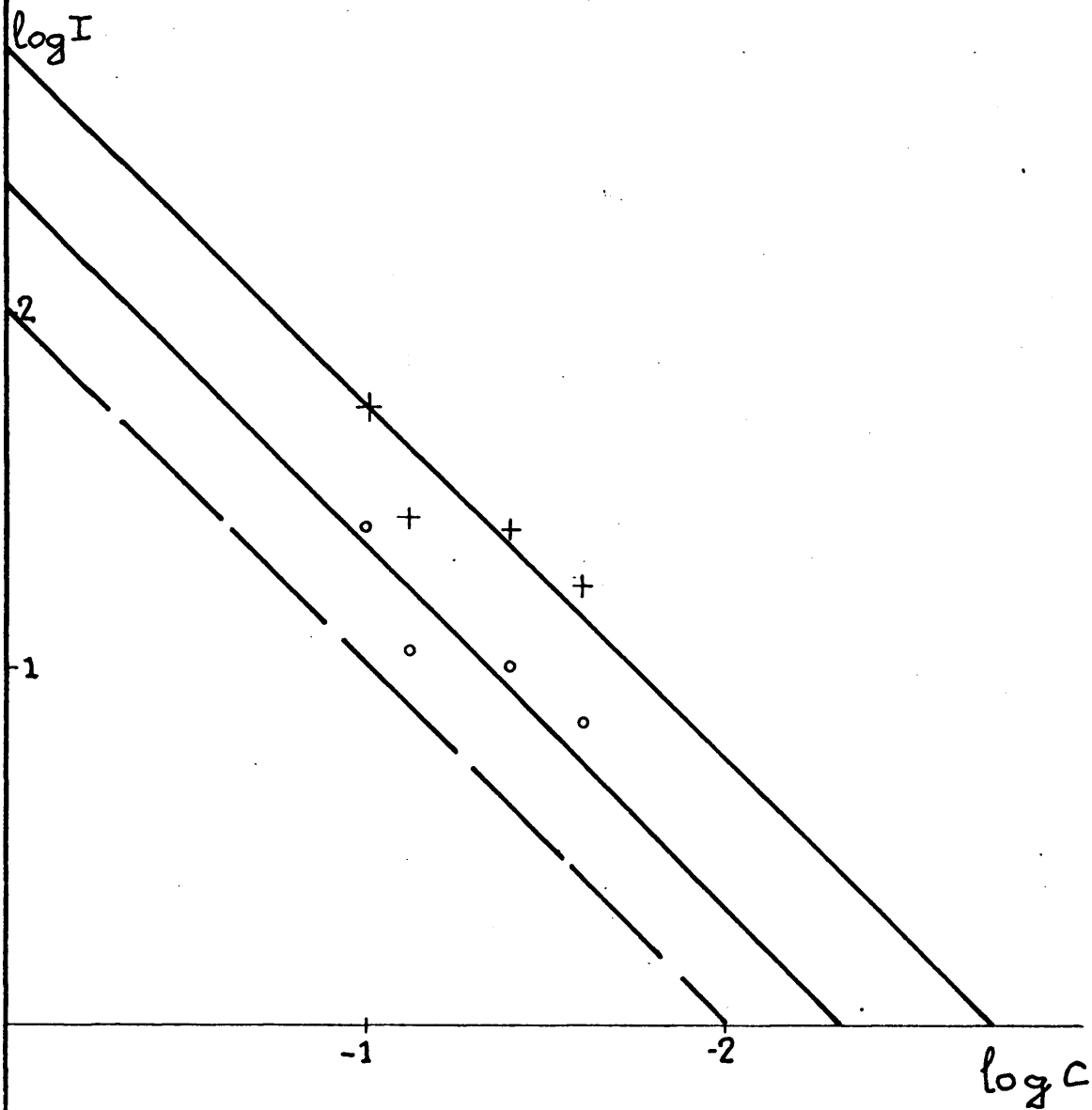
Se ha llevado a cabo una serie de experiencias para distintos valores de concentración de hidrazina, que oscilaron desde 0,025 M a 0,1 M. La temperatura a que se realizaron las experiencias fue de 20°C.

Se han tomado las intensidades, encontradas para dos distintos valores de potencial, correspondientes a la zona ascendente de la curva, es decir, para la zona en la que la intensidad es independiente de la velocidad de rotación del electrodo y se ha encontrado que el orden de reacción, determinado a partir de estos puntos es próximo a la unidad fig. (19).

e) Variación con la temperatura. Energía de activación.

El intervalo de temperatura elegido ha sido desde 0°C a 60°C y se ha determinado la energía de activación para la zona ascendente de la curva y también para los valores de las

x - 590 mV  
O - 710 mV



intensidades límites. Además se ha estudiado el caso particular en el que el electrodo hubiese sido sometido, previamente, a un intenso desprendimiento de hidrógeno. En todos ellos se ha encontrado un valor de energía de activación aproximadamente igual a 5,5 Kcal/mol.

#### IV. 3. ELECTRODO DE ANILLO-DISCO

##### a) Generalidades: cálculo de N

El electrodo de anillo-disco es un medio muy adecuado para detectar la formación y presencia de compuestos intermedios en los procesos de oxidación o reducción, como ya se indicó en el apartado correspondiente, y, en consecuencia, ha sido utilizado para completar el estudio de oxidación de hidrazina sobre Pt y Ni en medio alcalino.

Al disco se aplicaba un barrido de potencial anódico-catódico en las condiciones habituales, a que se ha hecho referencia, mientras que el anillo se sometía a un potencial negativo constante, y se registraban simultáneamente las curvas de potencial de disco-tiempo-intensidad de disco y potencial de disco-tiempo-intensidad de anillo.

Para potenciales de anillo ligeramente más positivos que el potencial de reposo, aparecía una intensidad de

anillo positiva, correspondiente a un fenómeno de oxidación, a potenciales más negativos, muy próximos al de reposo, la intensidad era nula, pero, ya, a potenciales algo más negativos, tenía lugar el desprendimiento de hidrógeno. Queda tan sólo una zona de potencial muy restringida, inmediatamente anterior a la de desprendimiento de hidrógeno (-1100 mV frente al ecs) en la que se podía detectar una intensidad negativa, correspondiente a un proceso de reducción, en inmediata conexión con el proceso de oxidación que estaba teniendo lugar sobre el electrodo de disco. En estas condiciones, se constató, que, para todas las zonas de potencial en que aparecen ondas de oxidación de hidrazina sobre el electrodo de disco, se presentaban, antiparalelamente, ondas de reducción en el anillo. También, en todos los casos, se comprobó, que la relación entre las correspondientes intensidades de disco y anillo era del orden de  $10^3$ .

En el estudio teórico del electrodo rotatorio de anillo-disco es importante el concepto de rendimiento de flujo material designado por Frumkin en su trabajo inicial para  $\underline{N}$  y que representa la fracción de substancia producida en el disco, que llega al anillo en la unidad de tiempo, y es capaz de reducirse u oxidarse sobre éste (65).

En el caso de un sistema de óxido-reducción sencillo, con un sólo camino de reacción, no complicada con fenómeo

nos de adsorción sobre los electrodos, en el que las corrientes en anillo y disco están determinadas por difusión y convección únicamente,  $\underline{N}$  es independiente de la velocidad de rotación y viene expresado por la relación de las intensidades de corriente límites en disco y anillo  $\underline{I_d}$  a  $\underline{I_a}$

$$\frac{I_a}{I_d} = N$$

Puesto que  $\underline{N}$  es un parámetro de carácter geométrico, se puede calcular, a partir de los datos numéricos del conjunto anillo-disco, en concreto, de los valores de los radios del disco  $\underline{r_1}$  e interior y exterior del anillo  $\underline{r_2}$  y  $\underline{r_3}$ , respectivamente.

Tanto Ivanov y Levich como Alberty y Bruckenstein han deducido fórmulas que permiten calcular  $\underline{N}$  a partir de los valores de los radios de disco y anillo (40) (47).

$$N = 0,9674 \left[ 1 - F\left(\frac{\alpha + 0,25}{\beta}\right) \right] \quad (\text{IV, 3, 1})$$

siendo

$$\alpha = \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^3 - 1 \quad (\text{IV, 3, 2})$$



$$\beta = \left( \frac{r_3}{r_1} \right)^3 - \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^3 \quad (\text{Iv, 3, 3})$$

En el caso de los electrodos de Pt utilizados en el presente trabajo, se han calculado para N los valores

N = 0,33 para el electrodo suministrado por Tacussel

N = 0,48 para el electrodo de Pt

N = 0,55 para el electrodo de Pt + 0,13% de Pd

Valores que no se cumplen en la práctica en ningún caso ya que, la relación encontrada es constantemente de dos órdenes de unidad inferior, o sea, de  $10^{-3}$ .

El cociente de estos valores, encontrados experimentalmente, para la intensidad de disco y la intensidad de anillo, en cada caso particularmente será designado por  $N_e$

$$N_e = \frac{I_a}{I_d}$$

Evidentemente

$$N_e = N \cdot F(E, c_1, c_2, \dots, k_1, k_2, \dots, T, W, \dots)$$

en donde F representa una función desconocida y posiblemente comu

pleja de las distintas variables que pueden intervenir en las diversas etapas, según las cuales transcurre la cinética total del proceso  $-E$  es el potencial,  $c_i$  las concentraciones de las diversas especies participantes,  $k_i$  las constantes de velocidad de las posibles reacciones,  $T$  la temperatura  $W$  la velocidad de rotación etc. Únicamente en el caso de que el proceso fundamental fuera la difusión convectiva se tendría  $N_e = N$ .

El problema a resolver es el de encontrar, más o menos empíricamente, la forma de esta función, estudiando la influencia de las condiciones experimentales, para, de aquí, obtener datos adecuados que permitan llegar a establecer los posibles caminos de reacción según los cuales tiene lugar el proceso de oxidación estudiado.

b) Potenciogramas sobre electrodo de anillo-disco. Forma general: Influencia de la concentración de hidrazina.

Los potenciogramas correspondientes al electrodo de disco para distintos valores de concentración de la solución de hidrazina presentan siempre el mismo aspecto, (ap. IV, 2, a, fig. 18) pero no sucede lo mismo con los correspondientes al electrodo de anillo. Así para concentración de hidrazi-

na 0,025 M, en la región de potenciales en la que el potenciodinamograma correspondiente al electrodo de disco se registra un aumento rápido de intensidad, en el de anillo está subida de intensidad aparece muy retrasada, de tal forma, que su valor máximo viene a coincidir con la zona de caída de intensidad en el disco. En el semiciclo catódico en la región de potenciales más positivos, en ambos potenciodinogramas, aparecen unas ondas no muy marcadas que se corresponda entre sí, pero, al aumento brusco de intensidad que se registra en el electrodo de disco para potenciales más negativos y que es característica de estos potenciodinogramas de oxidación de hidrazina sobre platino, no tiene correspondencia en el electrodo de anillo, fig. 20.

También se ha estudiado la oxidación de hidrazina en solución de la misma concentración indicada (0,025 M) pero con el electrodo que contiene el 0,13 % de paladio. Se observó que los potencionadinogramas obtenidos presentaban ciertas diferencias con respecto a los explicados en el caso anterior. Por ejemplo, en el recorrido catódico del potenciodinamograma de disco, el fenómeno de histéresis no es tan marcado y el aumento de intensidad no se produce de forma tan brusca como aparece en el caso del electrodo de platino carente de paladio.

En lo que se refiere a los potenciodinamograma

N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 00023  
 20°C  
 15 mV/s  
 3000 rpm

18

6

-0'5

0

0'5

0'5

0

-0'5

E/V(e)

6

-18 I/mA. 10<sup>-2</sup>

Fig. 20

mas correspondientes a los respectivos electrodos de anillo, también se aprecian algunas diferencias. Así, en el electrodo de Pt + 0,13% Pd los máximos de intensidad negativa en el semiciclo anódico aparecen potenciales menos positivos y con intensidades más bajas que los picos correspondientes que aparecían en el electrodo de Pt espectroscópicamente puro, fig. 21.

Cuando la concentración de la solución de hidrazina empleada es más alta -0,05 M- el fenómeno de retraso o desplazamiento de las ondas con respecto al tiempo en los potenciodinamogramas correspondientes al disco y al anillo, aparece mucho menos marcado, de tal forma, que ambos potenciodinamogramas completos son prácticamente antiparalelos excepto para valores de potencial muy negativos Fig. 22.

Al ir aumentando más la concentración de hidrazina -0,075 M- el fenómeno de retraso de las ondas casi desaparece. En el semiciclo anódico del anillo aparecen tres ondas de reducción mientras que el semiciclo catódico presenta un pico agudo seguido de una onda muy ancha, los cuales parecen corresponder a las dos primeras ondas de reducción del recorrido anódico fig. 23.

Por último, para concentración 0,1 M de hidrazina aumenta considerablemente la intensidad de disco y

$N_2H_4$  0.025M  
20°C  
15 mV/s  
3000 rpm

27

18

9

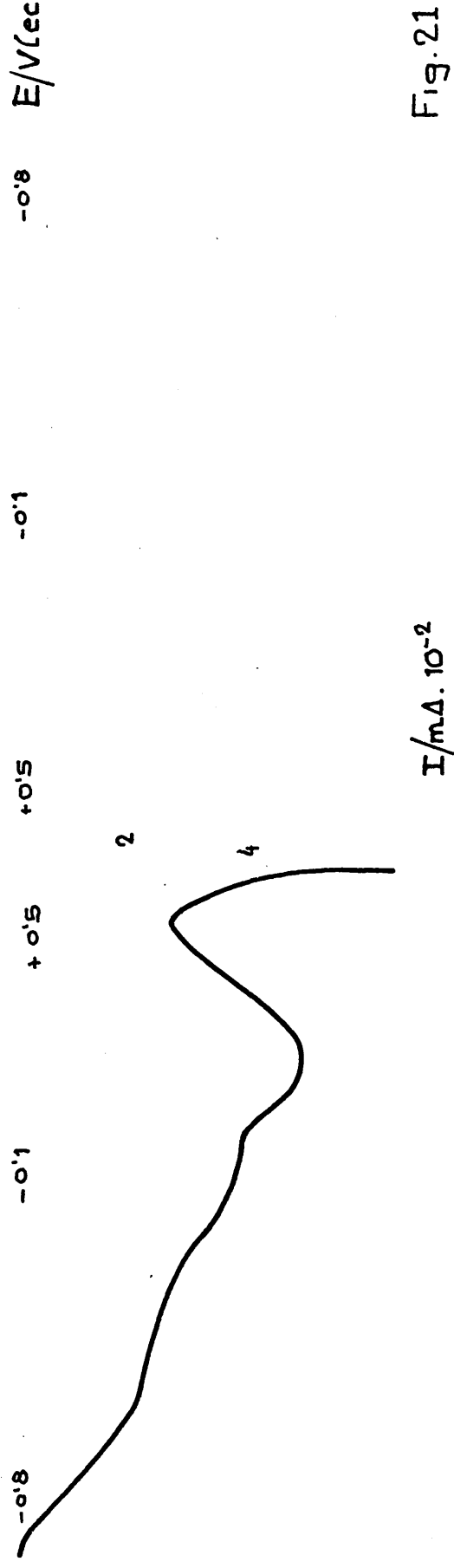


Fig. 21

$N_2H_4$  0.05M  
 60°C  
 15 mV/s  
 2400 rpm

60

40

20

20

40

-0.5

0

0.5

0

-0.5

E/V

$I/m\Delta \cdot 10^{-2}$

Fl .22

$N_2H_4$  0.075  
 20°C  
 15 mV/s  
 2300 rpm

60

30

-0.5

0

0.5

0

-0.5

E/V

6

12

$I/mA \cdot 10^{-2}$

$F_L$  .23



también la del anillo. En este último, se distinguen claramente dos zonas, la primera para potenciales más negativos en los que se presenta una onda de aproximadamente la misma altura que la que aparecía para soluciones de hidrazina más diluidas, y la segunda de ellas en la que tiene lugar un aumento muy grande de intensidad, Fig. 24.

Desde el punto de vista cualitativo y formal, estos resultados se ajustan bastante bien con los expuestos y explicados por Bruckenstein y Napp para el caso de que existan fenómenos de adsorción sobre el electrodo, ya sea de la sustancia inicial, o de los productos intermedios resultantes de la reacción que tiene lugar sobre el electrodo de disco.

Según la mayor o menor capacidad de adsorción de las sustancias inicial o intermedia, las correspondientes curvas  $I_d - E_d$  e  $I_a - E_d$  presentan un aspecto diferente (43) y, justamente, las curvas experimentales obtenidas en el caso de oxidación de hidrazina sobre Pt, a las que se acaba de hacer referencia, se pueden asimilar bastante bien a estos modelos de curvas. Por otra parte, este hecho está de acuerdo con la existencia de fenómenos de adsorción de hidrazina sobre Pt, estudiado por Korovin y, en parte, comprobado en el apartado (III, 3) del presente trabajo.

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.01M  
 20°C  
 15 mV/s  
 3000 rpm

180

90

0.5

0

0.5

+0.5

0

-0.5

E/V (eV)

30

60

$I/m\Delta 10^{-2}$

Fl .24

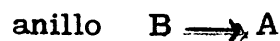
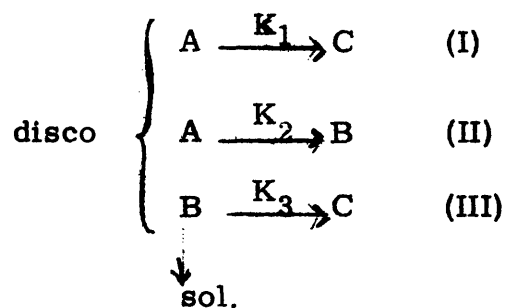
c) Variación con la velocidad de rotación.

Influencia de temperatura

Para estudiar, desde el punto de vista teórico, la influencia que puede ejercer la velocidad de rotación del electrodo de anillo-disco sobre las características de las curvas de polarización correspondientes al proceso electroquímico considerado, es necesario partir de unos supuestos previos.

Danjanovic, Genshaw y Bockris ( 44) presuponen un caso muy sencillo en el que no intervienen procesos de adsorción ni tiene lugar ninguna reacción química intermedia.

El esquema de las reacciones consideradas, es el siguiente:



Tanto la sustancia inicial A, como la intermedia B y la final C, se encuentran en solución -hay que tener en cuenta que, en cualquier caso, la sustancia que llegue al anillo

ha de estar en solución-.

Para este caso general, dichos autores han deducido una ecuación que relaciona las intensidades correspondientes de disco y anillo, para cada valor de potencial impuesto al electrodo de disco, con la velocidad de rotación del electrodo, el rendimiento de flujo material,  $\underline{N}$  y las constantes de velocidad de las reacciones que tienen lugar en el disco.

La ecuación tiene la forma:

$$\frac{I_d}{I_a} = \frac{x+1}{N} + \frac{(x+2)K'}{N W^{1/2}} \quad (\text{IV, 3, 4})$$

donde el parámetro  $x$  que aparece en ella, está dado por  $x = \frac{I_1}{I_2}$  siendo  $I_1$  e  $I_2$  las intensidades parciales de las reacciones I y II, y  $K'$  viene definida por  $K' = K_3 \cdot 1,61 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{1/6}$  (IV, 3, 5) siendo  $\underline{K}_3$  la constante de velocidad de la reacción III,  $\underline{D}$  el coeficiente de difusión,  $\underline{\nu}$  la viscosidad cinemática. Los valores de  $x$  y  $K_3$  se obtienen fácilmente a partir de los parámetros de la recta (45).

El caso estudiado en el presente trabajo, no parece que se pueda asimilar a un esquema tan sencillo como el estudiado por los autores citados, ya que, como se indicó en

el apartado anterior, la forma de las curvas de polarización, obtenidas experimentalmente, parece indicar que el proceso está ligado a fenómenos de adsorción, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Karovin y colaboradores, al estudiar la adsorción de hidrazina sobre platino brillante en medio alcalino.

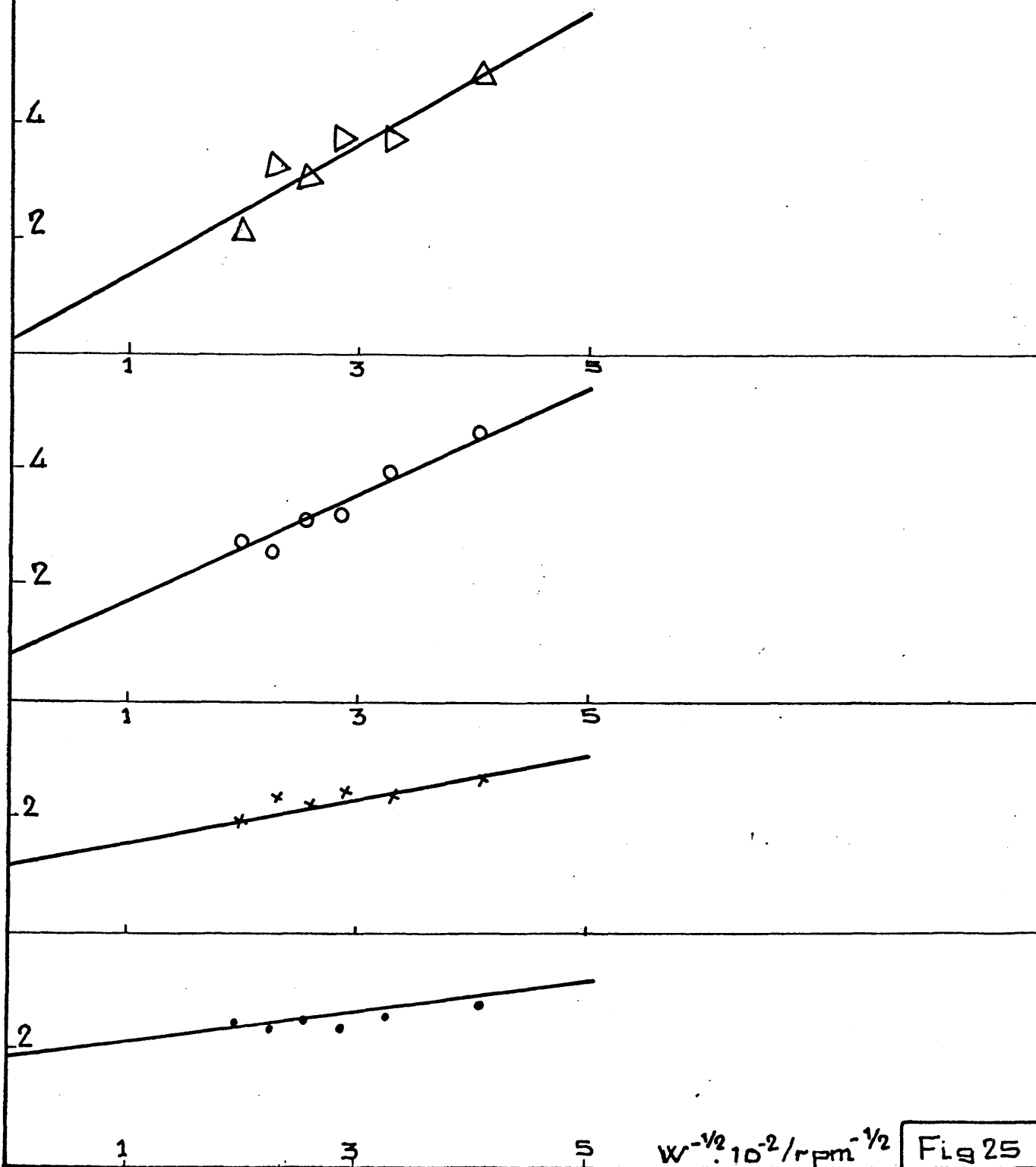
En consecuencia, hay que subrayar que una coincidencia aparente de los resultados experimentales con los deducidos de la ecuación de Danjanovic y colaboradores, no significa, forzosamente, que, los supuestos en que esta está basada correspondan a la realidad del proceso en estudio.

Siguiendo con la notación anteriormente utilizada  $N_e = \frac{I_a}{I_d}$  y por consiguiente  $\frac{1}{N_e} = \frac{I_d}{I_a}$  y representando  $\frac{1}{N_e}$  frente a  $\frac{1}{W^{1/2}}$  se encuentra una recta, fig. 25, que, aparentemente, podría corresponder a la ecuación de Danjanovic para el caso más general, es decir, un proceso que tiene lugar simultáneamente según dos caminos paralelos, en uno de los cuales se forma un producto intermedio que se detecta en el anillo y que a su vez, es capaz de proseguir su oxidación en el disco.

De las gráficas  $N_e^{-1} - W^{-1/2}$  hechas para una serie de temperaturas, a un potencial de disco constante de -350 mV, correspondiente a la zona ascendente de la curva, se obtienen las correspondientes ordenadas en el origen que se puede

KOH 1M      ● 30°C  
 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0.05M    x 40°C  
 500 mV      ○ 50°C  
                   △ 60°C

$N_e^{-1} \cdot 10^2$



suponer representan los valores de  $\frac{x+1}{N}$  y puesto que  $\underline{N}$  es un valor conocido (véase ap. IV, 3, a), se pueden calcular los valores de  $x$  en función de la temperatura.

En la tabla V vienen dados estos valores, para el caso particular de concentración de hidrazina 0,05 M. En ella se observa que las  $\underline{x}$  disminuyen a medida que la temperatura se eleva.

Por otra parte, a partir de los valores de las pendientes de estas rectas, y aplicando la ecuación (IV, 3, 4), se obtienen los valores de  $\underline{K_3}$  ó sea, los de la constante de velocidad del proceso de oxidación sobre el disco, del producto intermedio. Los valores de  $\underline{K_3}$ , también dados en la tabla V, aumentan con la temperatura.

T A B L A V

<u>T°C</u>	<u>x</u>	<u>K<sub>3</sub></u>
30	62	0,25. 10 <sup>-1</sup>
40	42	0,67. 10 <sup>-1</sup>
50	25	3,70. 10 <sup>-1</sup>
60	6	17,00. 10 <sup>-1</sup>

De esto parece desprenderse, que un aumento en la temperatura favorece la formación del producto intermedio así como su inmediata oxidación, es decir, aumentaría  $K_2$  y  $K_3$  pero, en cualquier caso, la reacción tendría lugar, principalmente, por la reacción directa, hidrazina-producto final.

Repitiendo este análisis, para otro valor de potencial más positivo, se encuentran para  $x$  valores más pequeños que los anteriores, mientras que los valores de  $K_3$  son mayores, es decir, un potencial más positivo también favorecería la formación del producto intermedio, así como su oxidación.

Al calcular los parámetros de la recta representativa de la relación entre  $I_a/I_d = Ne$  y  $W^{1/2}$  para distintas concentraciones de  $N_2H_4$ ,  $t^a$  de  $20^\circ C$ , y potencial de disco dado, se encontraron, para las ordenadas en el origen, valores que variaban en forma bastante irregular, en tanto que las constantes de velocidad  $k_3$ , calculadas a partir de las pendientes, se mantenían prácticamente constantes. Esto era de esperar considerando la existencia del fenómeno de defase entre  $I_d$  e  $I_a$  que, a su vez, depende de la concentración de hidrazina en la solución -véase punto b-.

Por otra parte, es lógico, que la constante de velocidad de oxidación del compuesto intermedio  $k_3$  no dependa de la concentración de hidrazina en la solución. En la Tábla VI se dan algunos de estos valores cuyo significado es meramente indicativo.



T A B L A VI

<u>C</u>	<u>x</u>	<u><math>K_3 (\text{cm. s}^{-1})</math></u>
0,025	15	$9,3 \cdot 10^{-1}$
0,05	55	$1,5 \cdot 10^{-1}$
0,1	56	$3,2 \cdot 10^{-1}$

La evolución de las constantes de velocidad con las variables experimentales parece lógica, ahora bien, admitir este mecanismo significaría admitir, que casi toda la hidrazina se oxida directamente sobre el electrodo, lo que no parece muy convincente.

Por otra parte, Nekrasov, basándose en estudios previos realizados por él y otros autores, como Frumkin, Alberly y Danjanovic y otros, establece unos criterios de diferenciación aplicables al caso de que el compuesto intermedio, formado en el disco, sea inestable, por autodescomposición, reacción electroquímica o reacción química en solución. En este estudio, lo mismo que en el anterior, se prescinde de la posibilidad de la existencia de fenómenos de adsorción.

Los criterios dados por este autor son meramente cualitativos e indican que tipo de variación presenta

$Ne = \frac{I_a}{I_d}$  ( en donde  $I_a$  e  $I_d$  son intensidades experimentales) con las distintas variables estudiadas, como pueden ser, la velocidad de rotación del electrodo, el potencial de disco, la temperatura, la concentración de las sustancias que intervienen en la reacción ... etc.

En consecuencia, se han determinado los valores experimentales de Ne en función de las variables citadas y los resultados obtenidos se han comparado con los previstos por aplicación de los criterios dados por Nekrasov.

Así, al estudiar la variación de  $I_a$  e  $I_d$ , a potenciales de disco bastante positivos, con la velocidad de rotación del electrodo, se ha observado, que Ne aumenta a medida que la velocidad de rotación del electrodo es mayor, lo que viene a corresponder, según Nekrasov, con el caso de la formación en el disco de un compuesto intermedio, inestable, que pasa a la solución y es capaz de reducirse en el anillo.

Para una determinada velocidad de rotación del electrodo y potencial de disco, los valores de Ne son función de la temperatura, pero esta función, a su vez, es distinta según el valor de  $\omega$ . Así, se observa, que a velocidad de rotación del electrodo no muy alta, Ne disminuye al aumentar la temperatura, esto podría indicar una mayor velocidad de descomposición y por

consiguiente, una disminución de la cantidad de compuesto intermedio que llega al anillo, por unidad de tiempo.

Por el contrario, si la velocidad de rotación del electrodo es alta, Ne se mantiene prácticamente constante con la temperatura, lo que se puede interpretar como resultado de dos efectos contrapuestos que se anula entre sí, fig. 26. Es decir, un aumento de velocidad de rotación del electrodo supone la llegada de más producto intermedio al anillo, pero, por el contrario, el aumento de la temperatura haría que este producto se descompusiera más rápidamente, y, en total, Ne permanecería aproximadamente constante. Aparte de esto, la temperatura también puede influir en la velocidad de formación del producto intermedio.

Es interesante, también, comparar las variaciones de Ne en función de  $\underline{W}^{1/2}$  para distintos valores de concentración de hidrazina en solución.

Así, para valores pequeños de ésta ( 0,025 M) y potenciales relativamente negativos, Ne permanece prácticamente constante con la velocidad de rotación del electrodo, hasta que se alcanza un potencial de +50 mV, para el cual empieza a aumentar notablemente de forma lineal, a medida que la velocidad de rotación es mayor. A su vez la relación de proporcionalidad crece al pasar a potenciales más positivos, fig. 27.

KOH 1M  
N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0.05M  
-500 mV  
2400 rpm

$N_e \cdot 10^{-3}$

5



30

60

$T/^{\circ}\text{C}$

$N_e \cdot 10^{-3}$

5



30

60

$T/^{\circ}\text{C}$

KOH 1M  
N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0.05M  
-500 mV  
1500 rpm

Fig.26

KOH 1M  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  0.025M  
 20°C

□ - 90 mv  
 ⊙ + 90 "  
 • + 180 "

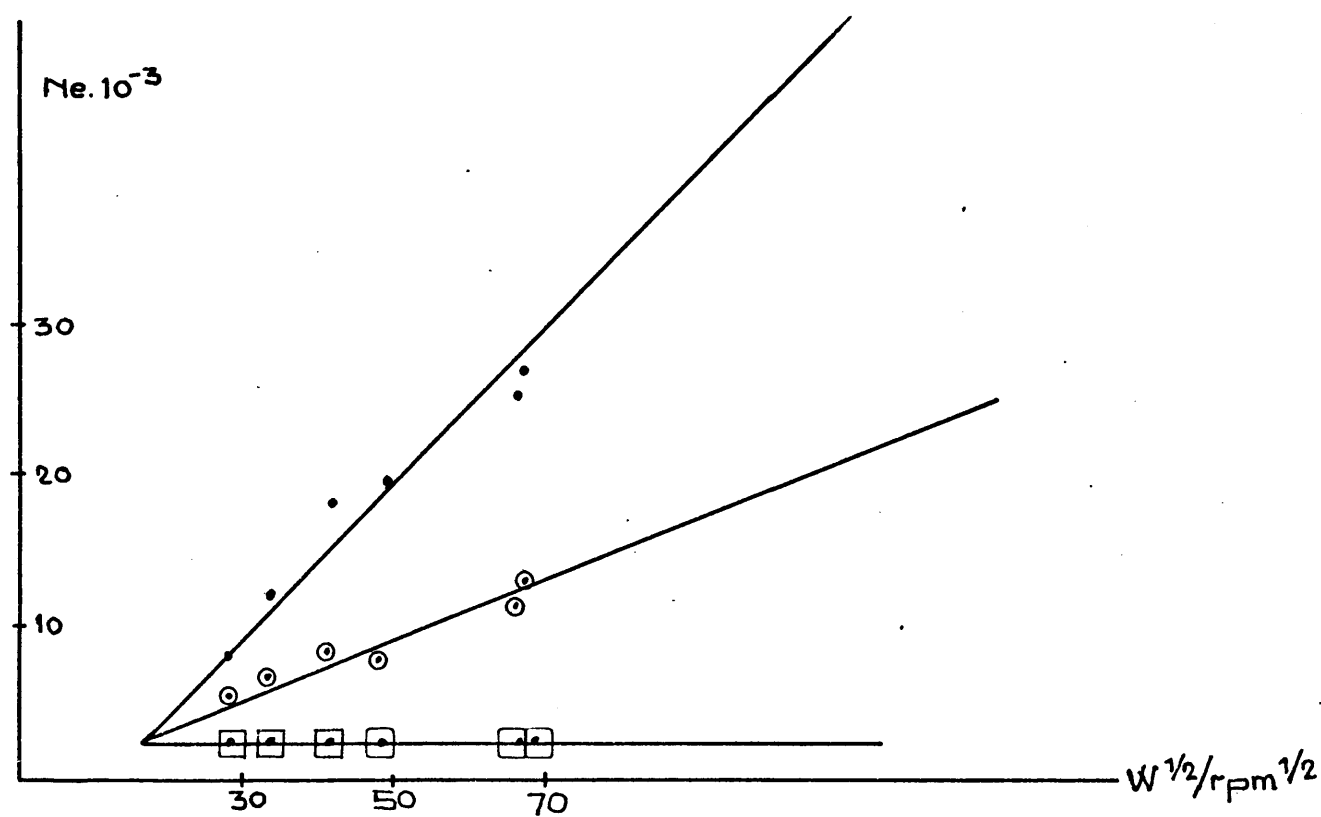


Fig. 27

Para concentraciones entre 0,05 y 0,075, debido a la casi no existencia del fenómeno de retraso de intensidad de anillo con respecto a la de disco, la dependencia de  $N_e$  con  $W^{1/2}$  es del mismo tipo últimamente citado, esto es, crecimiento lineal en todo el intervalo de potenciales. No sólo se conserva la relación de proporcionalidad, sino que, incluso, los puntos  $N_e - W^{1/2}$  para los distintos potenciales considerados, prácticamente, definen una única recta fig. 28.

Por último, a concentración máxima estudiada, en todo el intervalo de potenciales los valores de  $N_e$  son independientes de  $W^{1/2}$ , aunque tienden a aumentar con el valor del potencial, fig. 29.

Se realizó otra serie de experiencias en solución de fondo 0,5 M en KOH más diluida de la empleada normalmente 1 M en KOH y concentración de hidrazina 0,05 M. Los resultados son bastante análogos a los encontrados en solución 1 M KOH y 0,025 M de hidrazina.

KOH 1M  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  0.1M  
 20°C

O -630 mV  
 X -90 mV  
 • +270 mV

$\text{Ne} \cdot 10^{-3}$

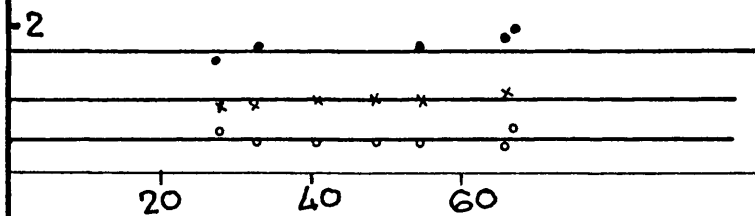
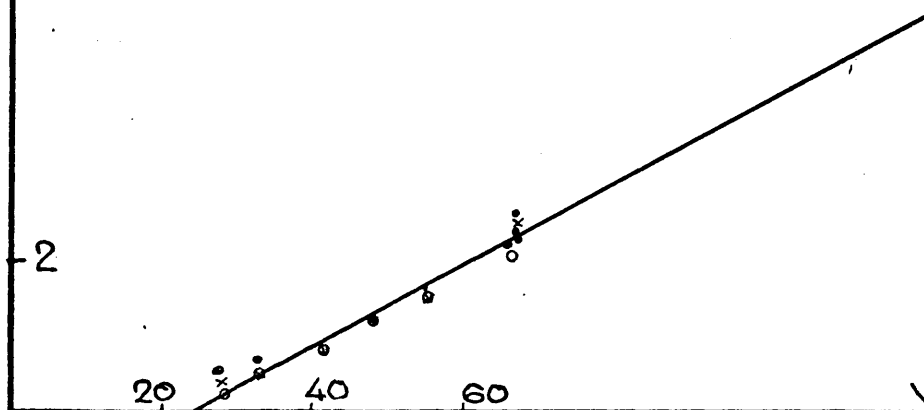


Fig. 29

KOH 1M  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  0.075M  
 20°C

O +90 mV  
 X +180 mV  
 • +270 mV

$\text{Ne} \cdot 10^{-3}$



$W^{1/2}/\text{rpm}^{1/2}$

Fig. 28

V. OXIDACION DE HIDRAZINA EN ME-  
DIO ALCALINO SOBRE ELECTRODO  
DE NIQUEL



## V. OXIDACION DE HIDRAZINA EN MEDIO ALCALINO SOBRE ELECTRODO DE NIQUEL

Análogamente al estudio anterior, se examinó la oxidación anódica sobre níquel de soluciones acuosas de sulfato de hidrazina e hidróxido potásico. El método utilizado ha sido el trazado de curvas potenciodinámicas con desplazamiento de potencial a pequeñas velocidades aplicado a electrodos rotatorios de disco y de anillo-disco de níquel. Las variables consideradas han sido velocidad de rotación del electrodo, temperatura, concentración de hidrazina y de la solución de fondo, y, fundamentalmente, pre-tratamiento del electrodo.

### V. 1. METODOS DE TRATAMIENTO DEL ELECTRODO

Dada la ocurrencia de fenómenos de adsorción de hidrazina sobre níquel, perfectamente comprobados según se ha indicado en el capítulo III, y el papel preponderante que juega en estos fenómenos y en los subsiguientes de electrodo-oxidación, el estado de la superficie del electrodo, se consideró de la máxima importancia para obtener resultados reproducibles y comparables entre sí, normalizar las condiciones experimentales del tratamiento previo del electrodo.

Los métodos aplicados han sido de dos clases:

1<sup>o</sup>) tratamiento mecánico de pulido por abrasión .

2<sup>o</sup>) tratamiento electroquímico por aplicación de ciclos de potencial anódicos y catódicos.

El pulido mecánico se consiguió presionando con papel esmeril tipo MINOR n<sup>o</sup> 600 de la marca STROERS sobre la superficie del electrodo rotatorio, en movimiento. Una vez obtenida una superficie de aspecto especular, se lava con agua bidestilada y se montaba rápidamente el electrodo en la célula de trabajo, previamente llena con la solución problema y por la que se estaba haciendo pasar una corriente de  $N_2$ , muy viva. Con este método, es evidente, que las capas de hidróxido de níquel, difíciles de reducir, serán arrancadas y dejarán al descubierto superficies recientes de metal, libre de óxidos o de otras impurezas que pudieran estar adsorbidas sobre la superficie original.

El método electroquímico de pre-tratamiento del electrodo, consistía en someter a éste, introducido en solución de fondo, a una serie de barridos de potencial, con velocidad

de desplazamiento de 600 mV/min, entre los límites de -1.500 mV a +1000 mV -frente al ecs- durante un tiempo de 3 min. En unos casos, el tratamiento finalizaba en el semiciclo anódico, es decir, a +1000 mV y éste era el valor de potencial que se imponía al electrodo en la solución problema inmediatamente antes de comenzar cada experiencia. Por el contrario, en otros casos, el último semiciclo aplicado era el catódico esto es, el electrodo quedaba con un potencial de -1.500 y este potencial se le imponía al electrodo al comienzo de cada nueva experiencia. Por razón de simplificación, de aquí en adelante, al referirse al primero de los tratamientos mediante ciclos de potencial se le designará como tratamiento anódico y al segundo como tratamiento catódico. Un cuarto método utilizado consistió en una modificación del tratamiento catódico ya que el electrodo se mantenía a un potencial de -1.300 mV -para el cual se produce un vivo desprendimiento de hidrógeno- durante un tiempo de tres minutos. El tratamiento se realizaba en la misma solución en estudio, por la que se hacía pasar nitrógeno, posteriormente, para eliminar el hidrógeno desprendido y disuelto en ella. Después de este tratamiento enérgico y prolongado es de suponer que la superficie del electrodo quede limpia de óxido, aunque, posiblemente, cargada de hidrógeno.

## V. 2. OXIDACION DE HIDRAZINA SOBRE ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO DE NIQUEL

El estudio preliminar de la electrooxidación de hidrazina sobre níquel en medio alcalino ha sido llevada a cabo -como ya se indicó antes- combinando la técnica potenciodinámica para pequeñas velocidades de desplazamiento de potencial (10 mV/s) -método quasi-estacionario- con la del electrodo rotatorio de disco.

Las variables consideradas en esta primera parte del estudio fueron la velocidad de rotación del electrodo, la concentración de la solución de hidrazina y de la solución de fondo y la temperatura.

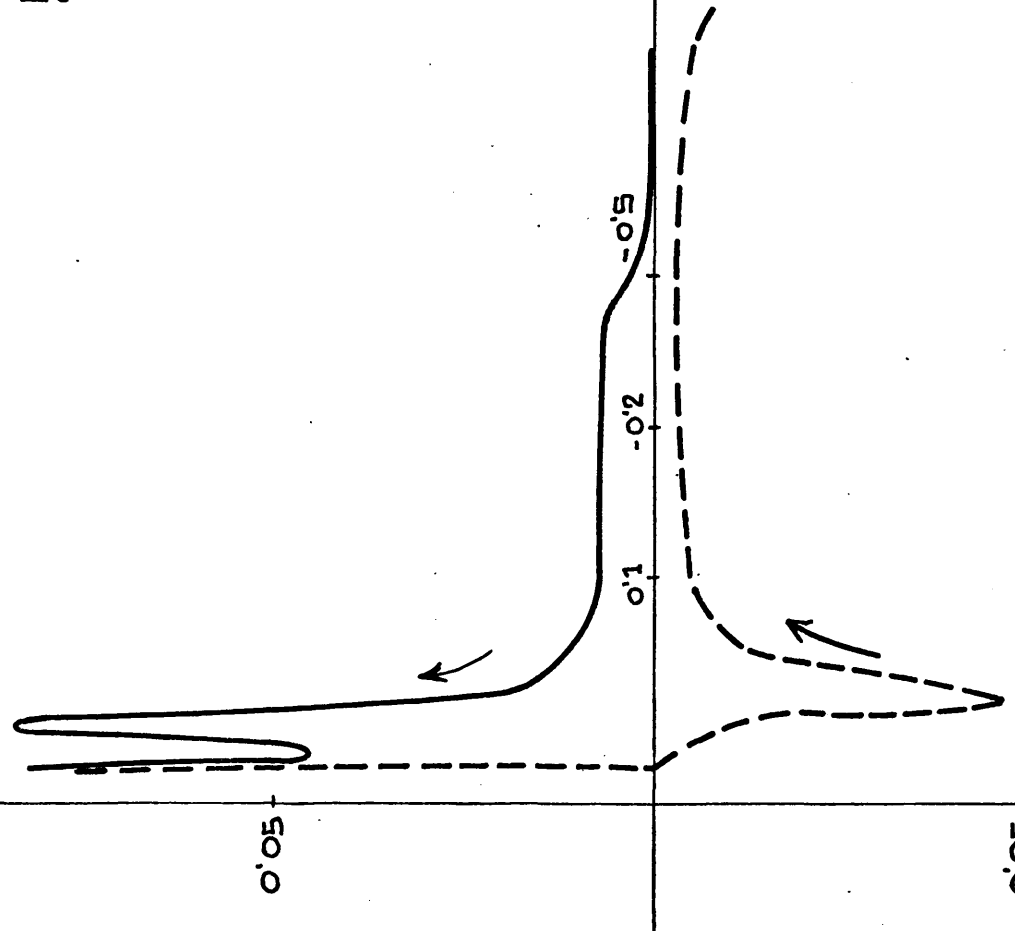
### a) Potenciodinamogramas en la solución de fondo

Las curvas potenciodinámicas obtenidas en solución de fondo, esto es, solución de KOH de concentración 0,5 a 4 M, con electrodo de níquel recientemente pulido, tienen la forma general que aparece en la fig. 30. En ellos se observa un peldaño muy ancho y bajo, al cual ya se hizo referencia en el apartado III, 2; a y un pico muy pronunciado, que se presenta a un potencial de unos 100 mV más negativo que el correspondien-

KOH 1M  
20°C  
10 mV/s

$I/m\Delta$

$E/V(\text{ecs})$



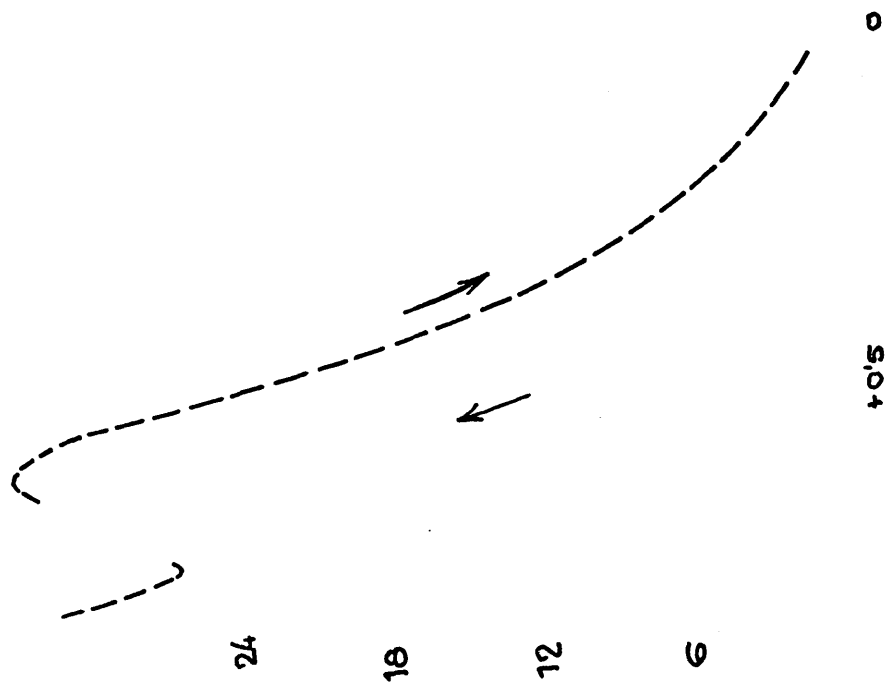
te al desprendimiento de oxígeno que, a su vez, depende, como es lógico, de la concentración en KOH y la temperatura de la solución. El pico de reducción, que se presenta en el semiciclo catódico del potenciodinamograma, aparece algo defasado en comparación con el pico de oxidación - unos 50 mV - pero no se observa la reducción del óxido correspondiente al primer peldaño, que según la bibliografía (62), tiene lugar ya, en la zona de desprendimiento de hidrógeno. Este primer peldaño de oxidación no aparece, tampoco, cuando se traza un segundo potenciodinamograma, inmediatamente a continuación del primero, aunque se haya llegado a potenciales de -900 a -1000 mV.

**b) Potenciodinamogramas en soluciones de hidrazina**

La forma general de los potenciodinamogramas en solución que contiene hidrazina disuelta en potasa, relativamente concentrada, es diversa según el tratamiento previo a que haya sido sometido el electrodo. Así, cuando se utiliza un electrodo de superficie recientemente pulida, en el potenciodinamograma aparecen dos ondas de oxidación. La primera de estas ondas fig. 31. se inicia, ya, para el potencial en reposo y presenta una zona de su-

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.05M  
 45°C  
 10mV/s  
 2300 rpm

$I/mA$



$E/V(ox)$   
 -0.5  
 0  
 +0.5

bida no muy empinada, un máximo y una caída brusca de intensidad hasta un valor próximo a cero. La altura de esta onda es independiente de la velocidad de rotación, pero aumenta con la temperatura. El intervalo de potenciales en que se presenta es de -900 a -600 mV (ecs).

A potenciales más positivos -de 0 a +100 mV frente al ecs- aparece una segunda onda, bastante más alta, que presenta, también, un máximo y que es seguida por la zona de desprendimiento de oxígeno. En la curva obtenida para valores decrecientes del potencial se observa una única onda, que es ligeramente más alta que la correspondiente en el semiciclo anódico y presenta, además, una cierta histéresis. La primera onda, que aparecía en la curva ascendente para valores de potencial más negativos, no se presenta en el semiciclo catódico.

Sobre un electrodo, sometido al tratamiento que se convino en llamar anódico, sólo aparece la segunda onda de oxidación, con unas características completamente análogas a las acabadas de reseñar, fig. 32.

Cuando el tratamiento a que se ha sometido el electrodo es el catódico, tampoco aparece la primera onda en el potenciogramograma correspondiente. Además, en la segunda



KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.08M  
23°C  
10 mv/s  
1720 rpm

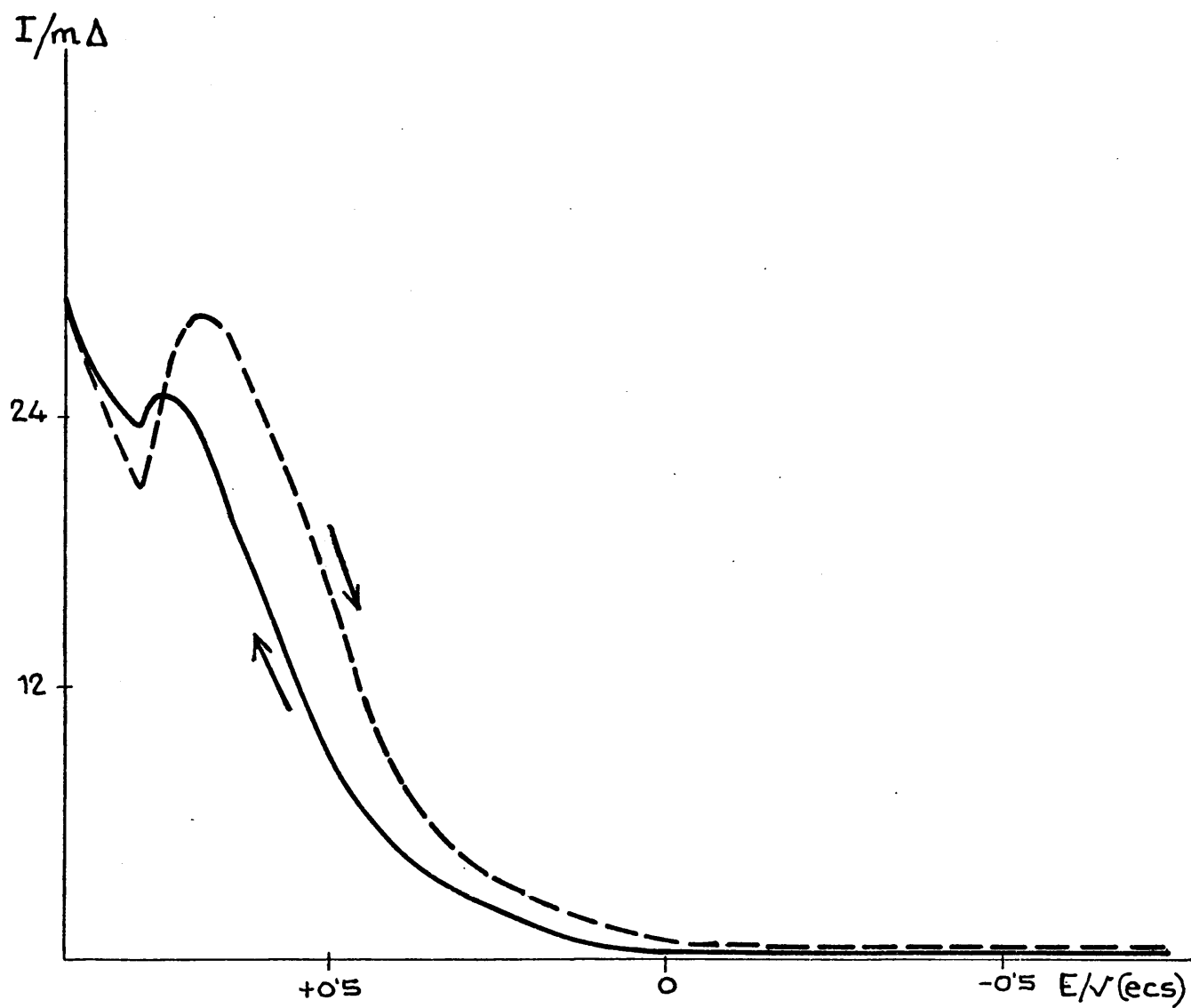


Fig. 32

onda se presenta una inflexión, más o menos pronunciada, con lo que aparece como desdoblada en dos zonas. La altura de la primera de éstas es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, fig. 33.

Esta separación de la onda de oxidación en dos zonas diversas, se advierte, aún más acusadamente, en el caso del electrodo sometido previamente a un tratamiento catódico intenso.

c) Intensidades límites: aplicación de la ecuación de Levich y cálculo de coeficientes de difusión

La altura de la primera onda de oxidación, que se presenta sobre electrodo recientemente pulido, ya se indicó, que es independiente de la velocidad de rotación. Por el contrario, las alturas de los peldaños de la segunda onda de oxidación, sea cualquiera el estado de la superficie del electrodo y las condiciones experimentales en que se obtuvieron, son función de la velocidad de rotación del electrodo.

Representando los valores de estas intensidades máximas o límites, en función de la raíz cuadrada de las

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.04M  
60°C  
10mv/s  
1110rpm

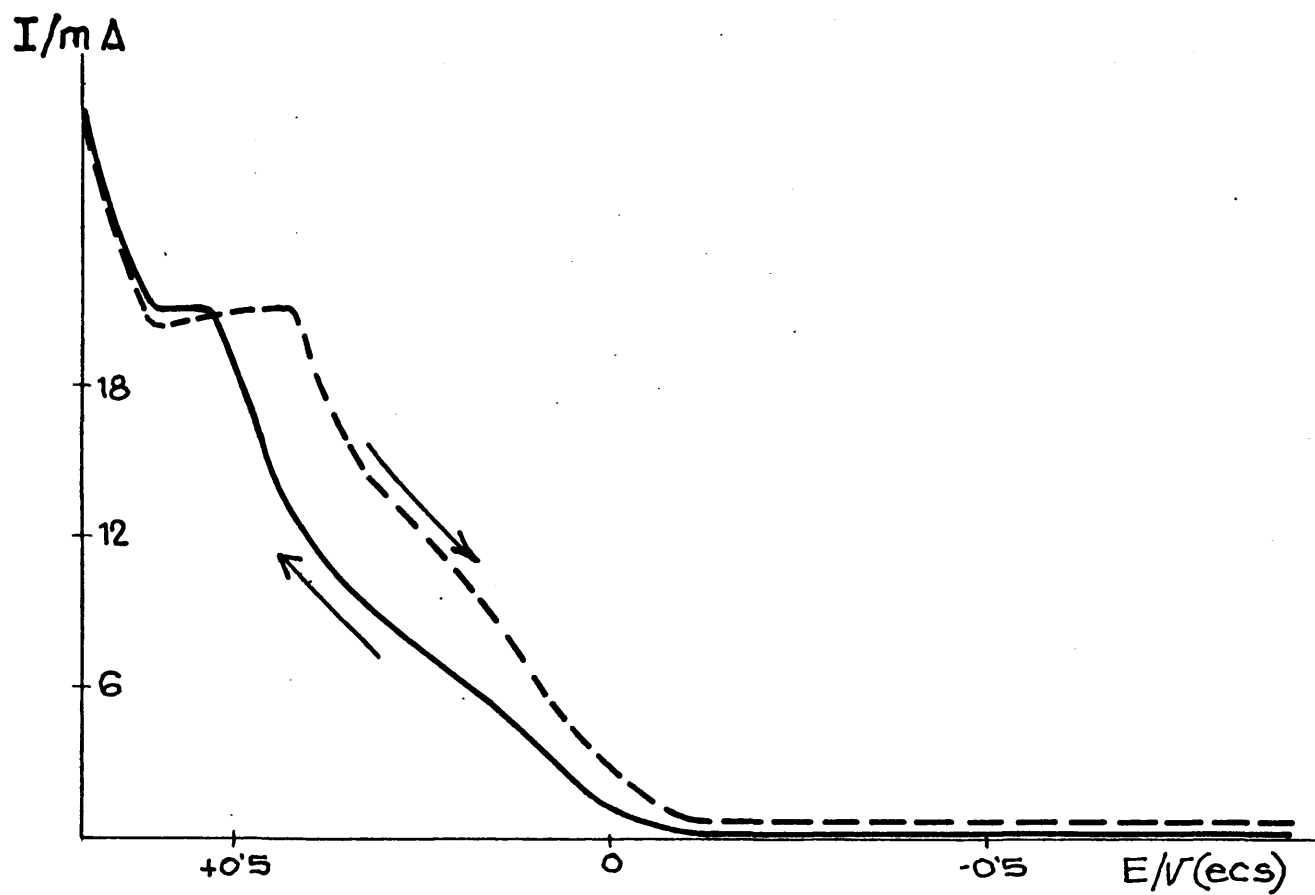


Fig.33

velocidades de rotación, se obtienen líneas rectas que no pasan por el origen de coordenadas, fig. 34. El valor de estas ordenadas en el origen es análogo al de las alturas correspondientes a los puntos de inflexión que aparecen en las curvas potenciodinámicas obtenidas con electrodo previamente sometido a tratamiento catódico y parecen representar una componente de la intensidad total que es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, y, por consiguiente, del proceso de difusión de la hidrazina hacia éste. Estas intensidades que se designarán por  $I_r$ , parecen independientes de la temperatura -al menos para electrodo pulido y electrodo con tratamiento anódico- pero dependen de la composición de la solución en estudio. En la fig. 35, están representados los valores de  $I_r$  en función de las concentraciones de hidrazina y KOH. Se observa que  $I_r$  aumenta con la concentración de hidrazina de forma aproximadamente lineal, y disminuye también linealmente, con la concentración de KOH, de tal forma que para KOH 4 N es muy próxima a cero.

En consecuencia, parece bastante aceptable admitir que la intensidad límite de la 2ª onda de oxidación viene dada por la suma de dos intensidades  $I_r$  e  $I_d$

KOH 1M  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  0.05M  
40°C

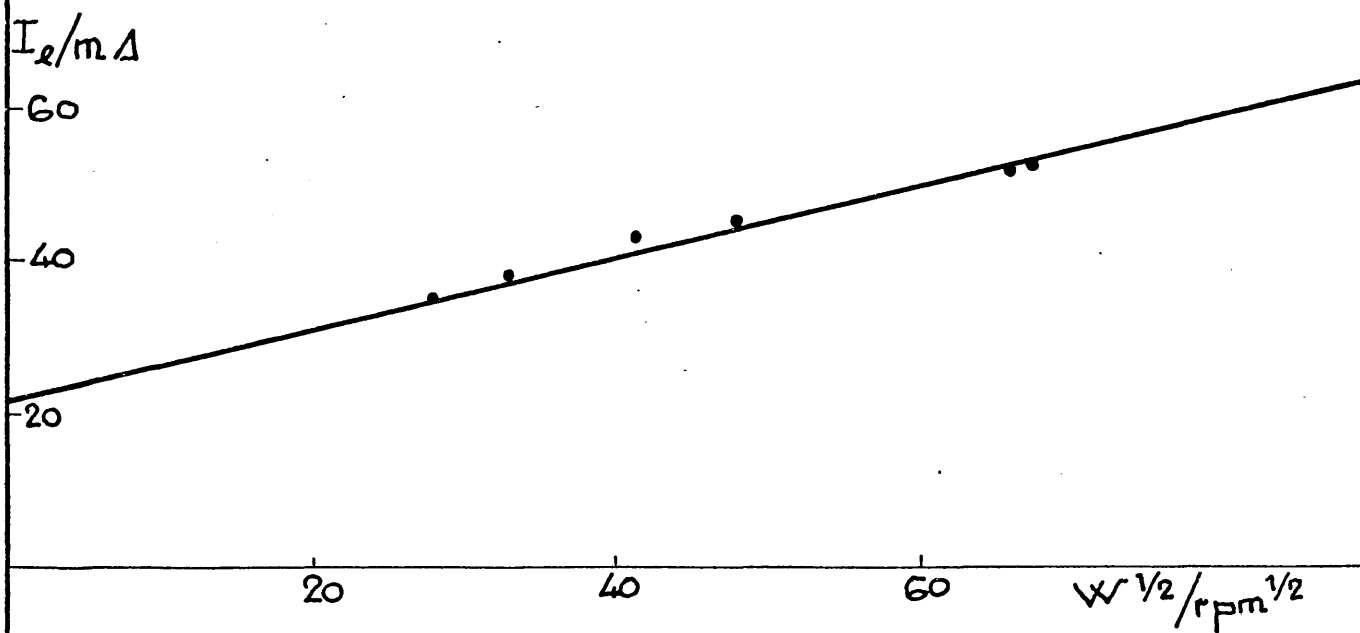
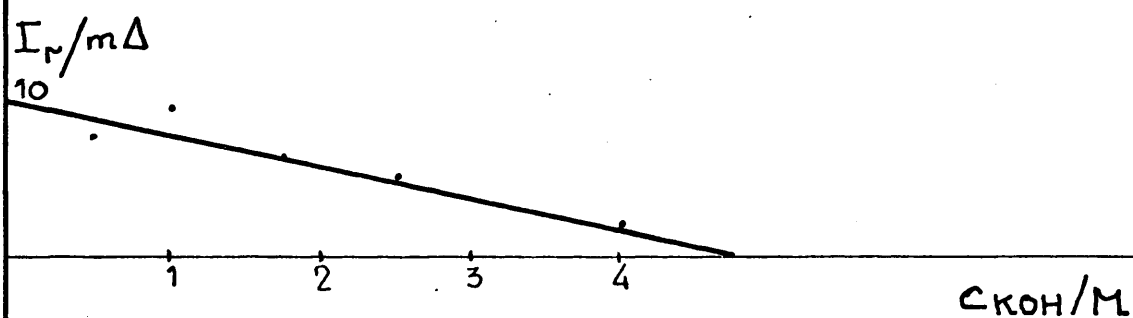


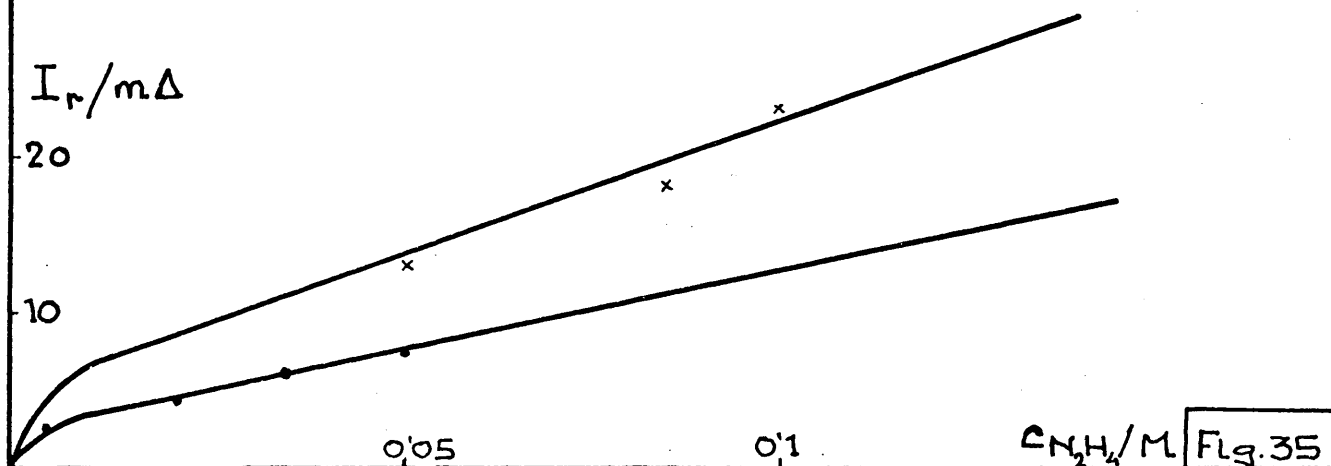
Fig 34

$N_2H_4$  0.05 M  
20°C



KOH 1M  
20°C

X ELECTRODO ANODICO  
• " CATODICO



$I_1 = I_r + I_d$  de las cuales sólo  $I_d$  depende del proceso de difusión de la hidrazina.

Es de señalar que el valor de  $I_r$  es relativamente alto, especialmente, para el caso de soluciones de hidrazina de concentración más elevada.

El intervalo de potenciales en que aparece esta parte de la onda no regida por difusión, depende de la altura de  $I_r$  y por consiguiente, de la concentración de hidrazina.

Para valores de ésta iguales o inferiores a 0,05 M el valor del potencial que corresponde a  $I_r$ ,  $-E_{I_r}$  es ligeramente inferior al del de desprendimiento de oxígeno en la solución de fondo, en las mismas condiciones, valor que aumenta en la solución de hidrazina en unos 100 a 120 mV como máximo. Por el contrario, para soluciones de hidrazina de concentración superior a 0,05 M la zona de potenciales se desplaza hacia la parte más positiva, y la sobretensión de desprendimiento de oxígeno llega a adquirir valores verdaderamente notables. En la tabla VII, se dan algunos valores de  $I_r$  en función de las concentraciones de hidrazina y potasa y los valores del potencial de iniciación de la onda de oxidación, del potencial correspondiente a  $I_r$  y del potencial de comienzo de desprendimiento de oxígeno.

En principio  $I_d = I_1 - I_r$  parece cumplir la

TABLA VII

T °C	C <sub>KOH</sub> M	C <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> M <sup>4</sup>	Anódico				Pulido				Catódico			
			E <sub>I</sub>	E <sub>Ir</sub>	E <sub>OX</sub>	I <sub>r</sub>	E <sub>I</sub>	E <sub>Ir</sub>	E <sub>OX</sub>	I <sub>r</sub>	E <sub>I</sub>	E <sub>Ir</sub>	E <sub>OX</sub>	I <sub>r</sub>
30	1	0,05	100	480	810	13	-	-	-	-	100	410	690	12
32	"	"	-	-	-	-	150	450	750	9	-	-	-	-
40	"	"	100	450	800	13	-	-	-	-	-	-	-	-
45	"	"	-	-	-	-	50	440	750	10	-	-	-	-
60	"	"	50	390	800	13	50	390	840	9	0	280	670	7
80	"	"	-50	300	840	8	80	370	940	12	-50	300	750	14
25	"	0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	0	350	520	2,8
"	"	0,022	-	-	-	-	-	-	-	-	0	350	600	3,2
"	"	0,035	-	-	-	-	-	-	-	-	-50	340	610	5,5
"	"	0,085	50	580	850	18	-	-	-	-	-	-	-	-
"	"	0,1	0	640	850	23	-	-	-	-	-	-	-	-
"	0,5	0,05	-	-	-	-	100	640	1000	8,5	-	-	-	-
"	1,5	"	-	-	-	-	100	480	700	6	-	-	-	-
"	2,5	"	-	-	-	-	50	460	660	5	-	-	-	-
"	4	"	-	-	-	-	50	280	610	2	-	-	-	-



ecuación de Levich  $I_d = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C_s$   
(V, 2, 1), pero es conveniente comprobarlo desde un punto de vista cuantitativo determinado, a partir de los diversos datos experimentales encontrados, el coeficiente de difusión de la hidrazina.

Es evidente que este valor ha de ser el mismo -dentro de los errores experimentales- sea cualquiera el conjunto de experiencias de que se parte y, además, es de esperar que su coeficiente de temperatura sea del mismo orden que el que normalmente presentan los coeficientes de difusión de iones y moléculas sencillas y que es, aproximadamente, del 2 % por grado de temperatura.

De la ecuación (V, 2, 1) se deduce

$$D^{2/3} = \frac{I_d}{0,62 \cdot n F A \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C_s} \quad (V, 2, 2)$$

en donde  $\nu$  es la viscosidad cinemática de la solución que viene dada por  $\nu = \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{\eta_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}$  donde  $t_1$  y  $t_2$  son los tiempos medidos en un viscosímetro Ubbelohde (IV, 2, 3) y que, por consiguiente, es función de la temperatura al serlo  $\rho_{H_2O}$  y  $\eta_{H_2O}$ . Calculando este valor para las diferentes temperaturas estudiadas y substituyendo los valores experimentales de concentración, intensidad y velocidades de rotación, para cada serie de experiencias, se ob-

tienen los valores de  $\underline{D}$  que se dan en la tabla VIII y en la fig. 36. Del examen de ambas, se deduce, que para una concentración de hidrazina de 0,05 M los valores obtenidos para  $\underline{D}$  son numéricamente admisibles, aunque bastante pequeños. A temperaturas relativamente bajas -hasta 30 ó 40°C- la oscilación entre los valores de  $\underline{D}$  encontrados a partir de experiencias realizadas con electrodo sometido a distinto tratamiento, puede encontrarse dentro de los límites del error experimental, pero, a temperaturas, más altas, esta separación se hace mucho más notable y sin lugar a dudas, se puede constatar que las series de valores de  $\underline{D}$  obtenidos para cada tipo de tratamiento del electrodo, definen líneas independientes entre sí, cuyos coeficientes de temperatura son también mucho más elevados del que cabría esperar del 2% y grado de temperatura.

Por otra parte, si se comparan los valores de los aparentes coeficientes de difusión a igualdad de temperatura y el mismo pretratamiento del electrodo pero distintas concentraciones de hidrazina, se encuentra que estos valores disminuyen notablemente al aumentar la concentración llegando a obtenerse valores tan bajos como  $0,12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y una concentración de hidrazina de 0,10 M, en KCl 1N a 25°C. Conviene recor-

△ ELECTRODO CATODICO

⊠ " DE SUPERFICIE RECIENTE

○ " ANODICO

$D \cdot 10^{-5} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

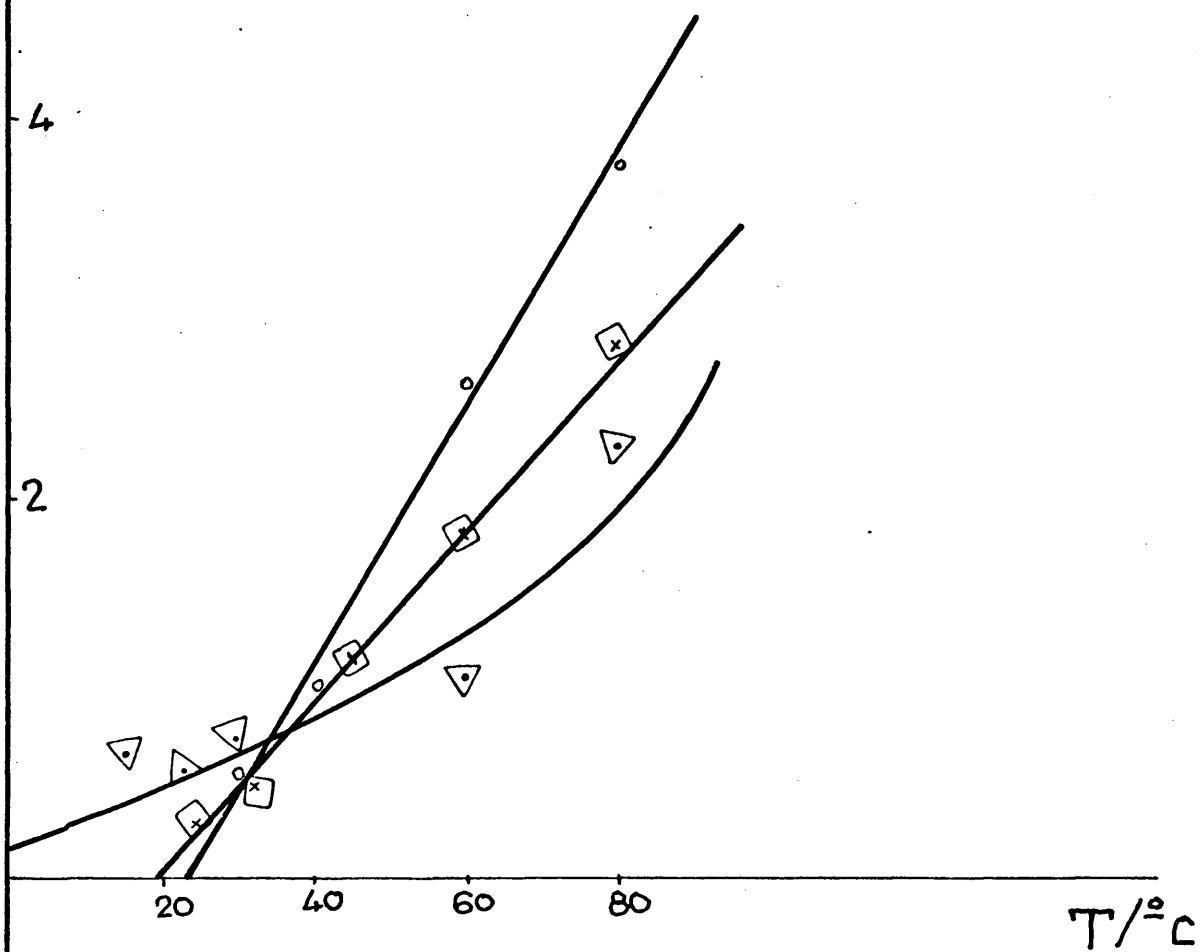


TABLA VIII

D	C	Anódico	Pulido	Catódico
		D	D	D
$^{\circ}\text{C}$	M	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
10	"	-	-	$0,10 \cdot 10^{-5}$
15	"	-	-	$0,65 \cdot 10^{-5}$
23	"	-	-	$0,56 \cdot 10^{-5}$
25	"	-	$0,31 \cdot 10^{-5}$	-
30	"	$0,57 \cdot 10^{-5}$	-	$0,73 \cdot 10^{-5}$
32	"	-	$0,52 \cdot 10^{-5}$	-
40	"	$1,04 \cdot 10^{-5}$	-	$0,87 \cdot 10^{-5}$
45	"	-	$1,20 \cdot 10^{-5}$	-
60	"	$2,70 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$
80	"	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-5}$
25	0,085	$0,20 \cdot 10^{-5}$	-	-
25	0,1	$0,12 \cdot 10^{-5}$	-	-

dar que estos valores, según se indicó en el apartado IV son más bajos que los encontrados en la bibliografía.

Así, pues, se puede concluir que, las intensidades límites encontrados, no están condicionadas exclusivamente por un fenómeno puro de difusión. Más bien parecen tener el carácter de intensidades límites de concentración, dependientes, en parte de la difusión, y, en parte, de otro proceso, que pudiera ser una reacción química heterogénea, lo que explicaría su variación con el estado de la superficie del electrodo y su alto coeficiente de temperatura.

d) Aplicaciones de la ecuación de Frum-  
kin y Todoradse para determinación  
de intensidades reales. Ecuación de  
Tafel y parámetros cinéticos.

La aplicación del método del electrodo rotatorio al estudio de un proceso regido, parcialmente, por difusión, y parcialmente, por descarga o por reacción química, permite eliminar, de una forma muy sencilla, la componente de difusión y calcular las intensidades correspondientes al proceso químico o electroquímico, siempre que éste sea de

orden 1 con respecto a la substancia que se difunde hacia el electrodo.

La ecuación deducida y aplicada por Frumkin y Tedoradse es de la forma:  $\frac{1}{I} = \frac{1}{I_x} + \frac{1}{K W^{1/2} C}$  (V, 2, 4) (65). En donde  $I$  es la intensidad experimental para cada valor potencial,  $I_x$  la verdadera intensidad o velocidad con que tendría lugar el proceso si no interviniera la limitación por difusión,  $W$  la velocidad de rotación del electrodo y  $C$  la concentración en volumen de la solución.

Para aplicar la ecuación anterior a las curvas potenciodinámicas obtenidas directamente, es preciso restar de los valores de  $I$ , registrados para cada potencial, los valores de  $I_r$  calculados por extrapolación en las rectas  $I = W^{1/2}$ .

Operando de esta forma, con los datos obtenidos en cada una de las distintas series de experiencias realizadas para valores diversos de contracción de hidrazina y KOH, así como de temperaturas y distintos métodos de tratamiento del electrodo, se encuentran, en todos los casos, haces de rectas paralelas que definen unas ordenadas en el origen, cuyas inversas son las intensidades reales buscadas, fig. 37. A partir de estos

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.05M  
 60°C

□ +520 mV  
 △ +550 "  
 ○ +580 "  
 × +600 "  
 • +650 "

$I_d^{-1}/m\Delta^{-1}$

0.1

0.05

0.01

0.02

0.03

$W^{-1/2}/rpm^{-1/2}$

Fig 37

valores se obtienen las ecuaciones de Tafel correspondientes, y de estas se deducen los parámetros cinéticos, la constante de velocidad  $k_0$  y el coeficiente de transferencia  $\alpha$ .

Dado el gran desplazamiento, hacia la región de potenciales más positivos, que se produce al aumentar la concentración de hidrazina en la solución, no parece tener sentido, comparar las constantes de velocidad para un mismo valor de potencial. En consecuencia, se ha preferido tomar en cada serie de experiencias un valor de potencial que pueda tener una significación análoga. El potencial elegido ha sido el correspondiente a la intensidad media, dada por la expresión  $\frac{I_1 - I_r}{2}$ .

En la tabla XI se dan los valores de las pendientes de Tafel y parámetros cinéticos calculados de la forma que se acaba de indicar.

También se han determinado las rectas de Tafel y parámetros cinéticos correspondientes a la 1ª onda de oxidación que aparece sobre electrodo pulido y a la 1ª zona de la 2ª onda de oxidación, tablas IX y X respectivamente. En este caso se han leído las intensidades experimentales directamente. Las constantes de velocidad se han calculado, por extrapolación al valor inicial, de cada una de las dos ondas,



TABLA IX

$T^{\circ}\text{C}$	$C_{\text{KOH}} \cdot \text{M}$		$k_o (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$
45	1	0,17	$1,3 \cdot 10^{-3}$
60	1	0,16	$2 \cdot 10^{-3}$
80	1	0,18	$2,9 \cdot 10^{-3}$
25	1,5	0,09	$0,5 \cdot 10^{-3}$
25	2,5	0,17	$0,8 \cdot 10^{-3}$
25	4	0,14	$1,9 \cdot 10^{-3}$

Primera onda de oxidación:  $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,05\text{M}$ ,  
 $E_D = -900 \text{ mV}$ .

TABLA X

T °C	C <sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> :M	Anódico		Pulido		Catódico	
		k <sub>o</sub> (cm. s <sup>-1</sup> )		k <sub>o</sub> (cm. s <sup>-1</sup> )		k <sub>o</sub> (cm. s <sup>-1</sup> )	
30	0,05	0,19	0,7.10 <sup>-3</sup>	0,26	0,1.10 <sup>-3</sup>	-	-
45	"	-	-	0,25	0,23.10 <sup>-3</sup>	-	-
60	"	0,25	1,2.10 <sup>-3</sup>	0,19	0,5.10 <sup>-3</sup>	-	-
80	0,05	0,19	3.10 <sup>-3</sup>	0,19	1.10 <sup>-3</sup>	-	-
25	0,005	-	-	-	-	0,3	0,1.10 <sup>-4</sup>
"	0,035	-	-	-	-	0,28	2,3.10 <sup>-4</sup>
"	0,05	-	-	-	-	0,15	3,7.10 <sup>-4</sup>
"	0,085	0,16	1,3.10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-
"	0,10	0,14	2,6.10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-

Primera zona de la 2<sup>a</sup> onda de oxidación; C<sub>KOH</sub> = 1M, E<sub>o</sub> = +100 mV.

esto es, a -900 y a + 100 mV.

Los coeficientes de transferencia para la 1<sup>a</sup> onda y la 1<sup>a</sup> zona de la 2<sup>a</sup> onda oscilan entre 0,2 y 0,5, mientras que para la 2<sup>a</sup> onda en algunos casos, toman valores próximos a la unidad.

r

TABLA XI

$T^{\circ}\text{C}$	$C_{\text{N}_2\text{H}_4}\text{M}$	$C_{\text{KOH}}\text{M}$	$\alpha$	EmV	$K_0 \text{ cm. s}^{-1}$
25	0,005	1	1,2	400	$3 \times 10^{-2}$
25	0,022	1	0,6	430	$0,5 \times 10^{-2}$
25	0,035	1	0,7	410	$0,5 \times 10^{-2}$
32	0,05	1	0,5	460	$1,2 \times 10^{-2}$
25	0,085	1	0,8	680	$0,5 \times 10^{-2}$
25	0,1	1	1,1	710	$0,2 \times 10^{-2}$
25	0,05	1,5	0,8	530	$2 \times 10^{-2}$
25	0,05	2,5	0,8	510	$4 \times 10^{-2}$
25	0,05	4	1,3	420	$1 \times 10^{-2}$

Segunda zona de la 2<sup>a</sup> onda de oxidación.

Siguiendo el método expuesto por Fleischmann y colaboradores en una comunicación previamente citada -esto es mediante el empleo de la ecuación de Frumkin y Teodoradse- se ha calculado, en función de la concentración de hidrazina el valor de la intensidad real que corresponde al peldaño de potencial. Dado el solapamiento existente entre la segunda y la tercera onda del potenciodonamograma es necesario, también en este caso, restar de la intensidad límite total el valor de  $I_r$ . Esta diferencia de intensidades son las que se introducen en la ecuación (V-2,4) para obtener las intensidades reales  $I_q$  que corresponden a cada valor de concentración de hidrazina en solución empleada. Se ha comprobado que ambas magnitudes están ligadas por una relación lineal y por consi-

guiente, se ajustan a la ecuación propuesta por los autores antes citados  $I_q = n F k_q A i_r C_{N_2H_4}$  en donde  $I_q$  sería la intensidad real, eliminando el término de difusión,  $A$  el área del electrodo,  $i_r$  el índice de rugosidad y  $C_{N_2H_4}$  la concentración de hidrazina.

Del valor de la pendiente de la recta  $I_q/C_{N_2H_4}$  y tomado par  $i_r$  un valor medio de los encontrados experimentalmente (2a en el ap. III) se ha determinado el valor de  $k_q$ , constante de velocidad de la reacción química entre hidrazina y oxihidróxido de níquel  $k_q = 1,2 \times 10^{-2} \text{ cm. seg}^{-1}$ . Este valor es superior al encontrado por Fleichner y colaboradores  $-k=24 \times 10^{-3} \text{ cm. seg}^{-1}$  - pero hay que tener en cuenta que, según se desprende de la lectura de su comunicación, estos autores no llegan a reconocer la existencia de la segunda onda de níquel y que por tanto, las intensidades límites a partir de los cuales han calculado  $k_q$  habrán sido  $I_1 = I_d + I_r$ .

#### e) Influencia de la concentración de hidrazina.

##### Orden de reacción.

Dado que, como se indicó en el apartado anterior (V-2-d) la ecuación de Frumkin y Todoradse ha sido deducida partiendo del supuesto de que el orden de la reacción a considerar es 1, y, que esta ecuación es aplicable a la 2ª zona de la 2ª onda de oxidación de todo el conjunto de experiencias realizadas, es evidente, que el orden de reacción con respecto a la hidrazina, del proceso que tiene lugar en la región de potenciales más positivos, también habrá de ser 1. Esto ha sido confirmado y llevado a cabo en series de experiencias para distintos valores de concentración de hidrazina a 25°C. El tratamiento del electrodo ha sido en una de ellas anódico y catódico en la otra. Dado el elevado desplazamiento de potencial que se presenta al aumentar la

$C_{N_2H_4}$ , al que se ha hecho alusión (Tabla VII), se han tomado las intensidades reales, calculadas, para los potenciales que corresponden en las curvas potenciodinámicas a las intensidades medias  $\frac{I_1 - I_r}{2}$ . En la fig. 38 están representados los valores obtenidos para cada una de las series, también está indicada la línea de orden 1.

La primera onda de oxidación de la hidrazina, también da una relación de orden 1, siempre que la concentración de hidrazina no sea superior a 0,1 M, también se encuentra orden 1 para la 1ª zona de la segunda onda.

En consecuencia, se puede afirmar que en soluciones no muy concentradas de hidrazina sea cualquiera el mecanismo según el cual tiene lugar el proceso de oxidación de esta sustancia y para las distintas regiones de potencial, el orden de reacción con respecto a la hidrazina es siempre 1.

#### f) Influencia de la concentración de KOH.

##### Orden de reacción

Para determinar la influencia de la concentración de la solución de fondo, se ha variado ésta desde 0,5 M hasta 4 M. Los resultados obtenidos vienen expresados en la fig. 39 y son los siguientes:

1º ) La primera onda de oxidación corresponde a un proceso cuyo orden de reacción con respecto a la KOH

- - ELECTRODO CATODICO
- - " ANODICO
- x - 1ª ONDA ELECTRODO DE SUPERFICIE  
RECIENTE

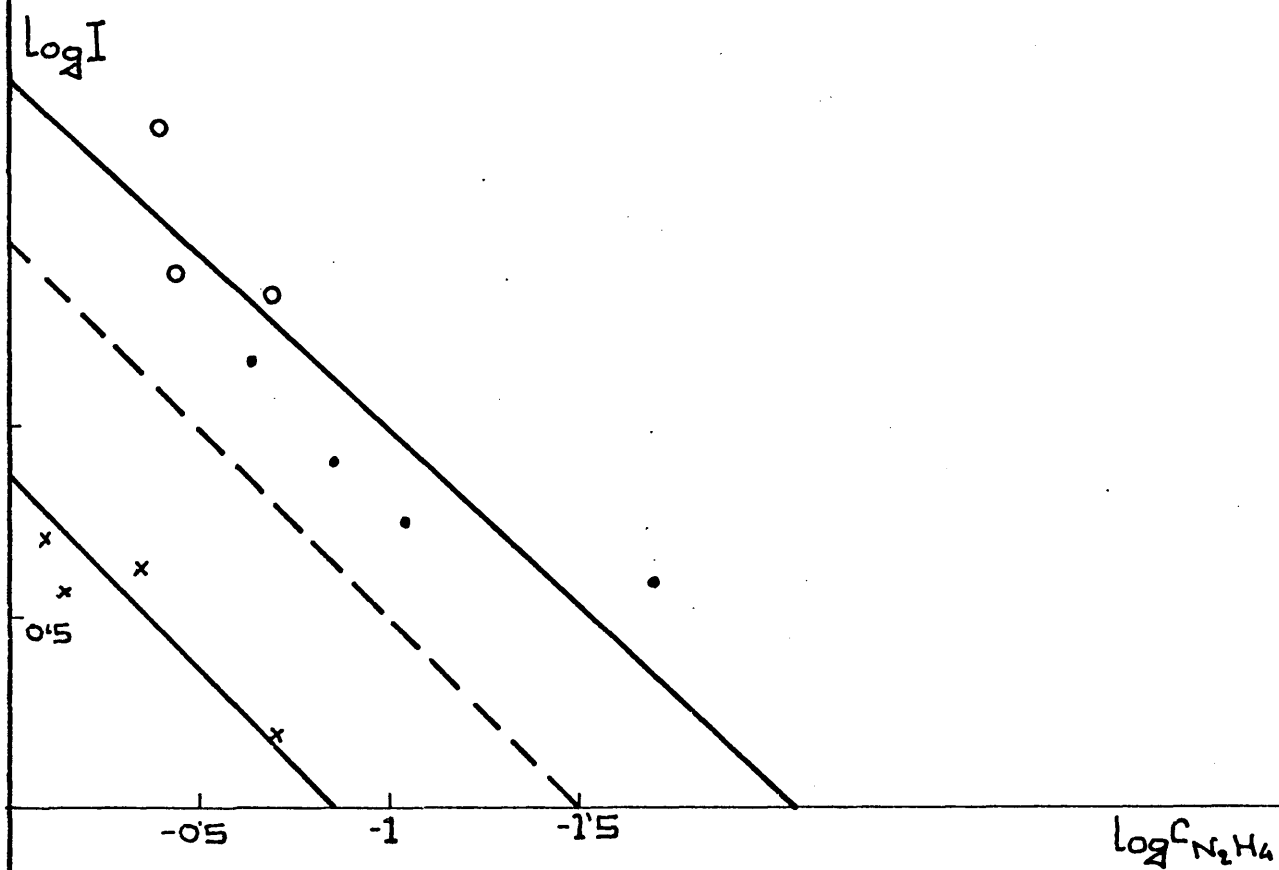
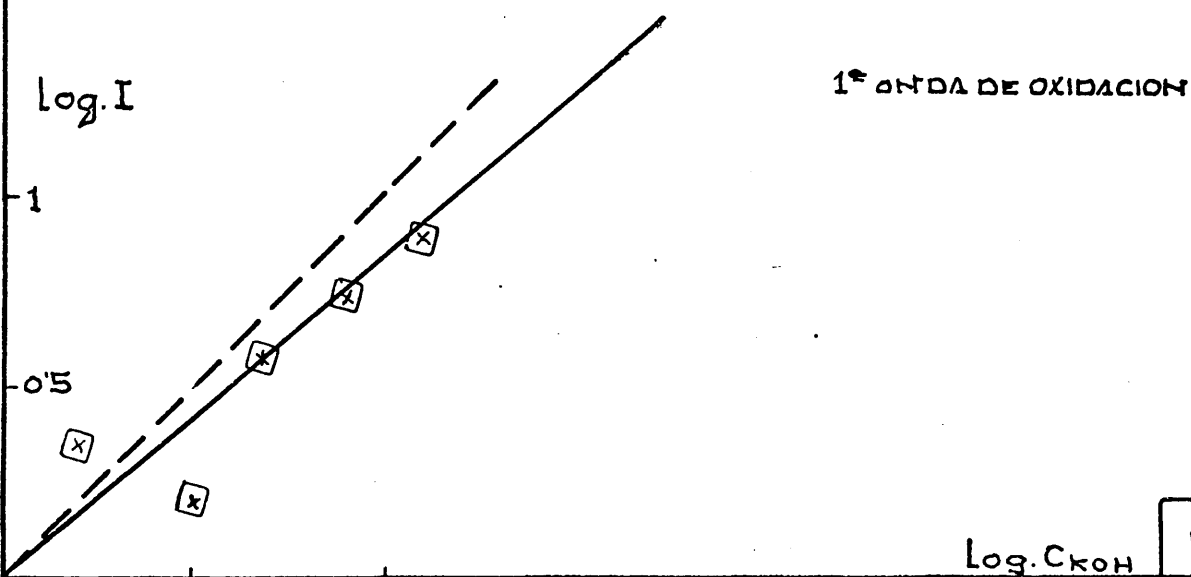
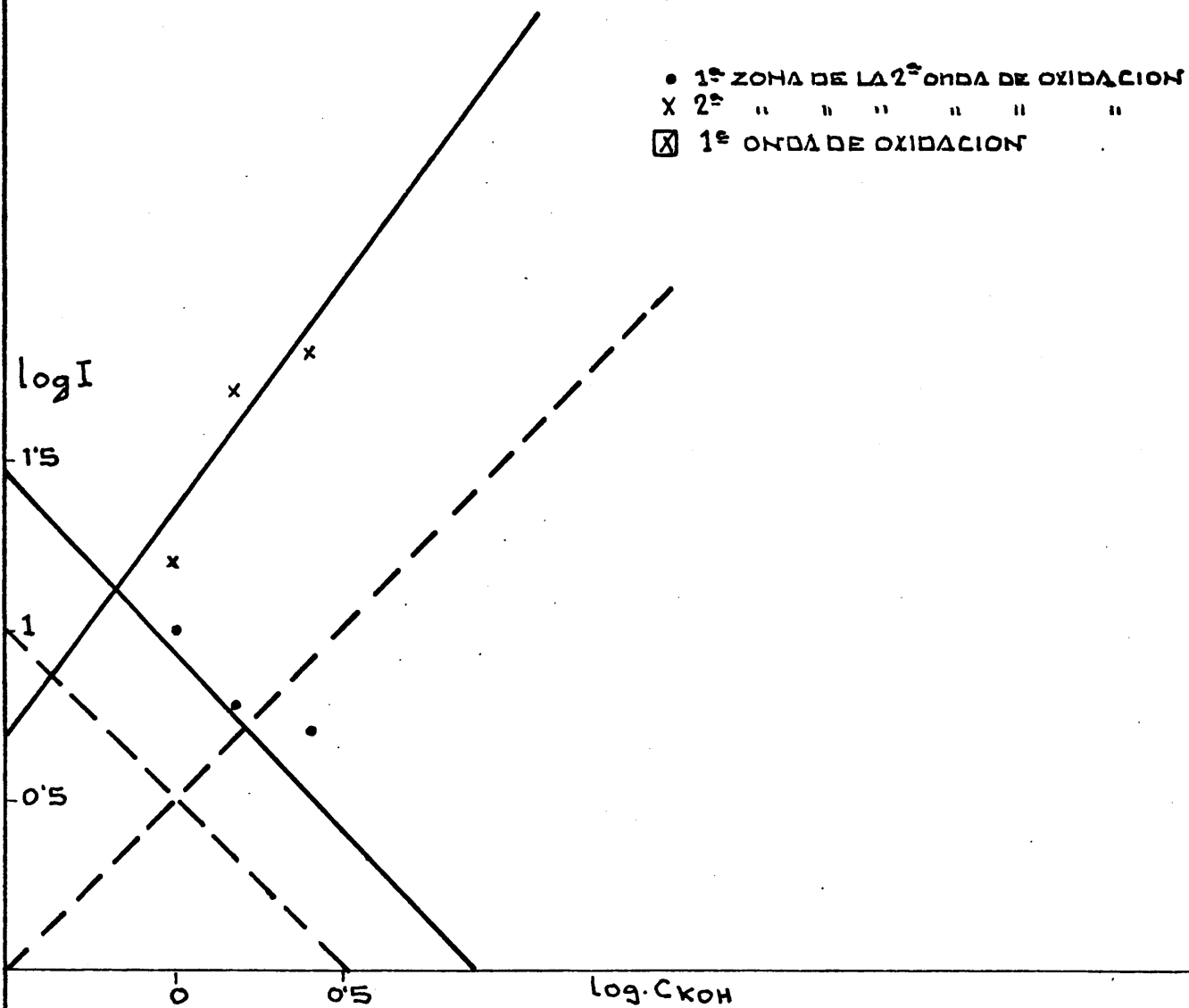


Fig. 38



es uno.

2<sup>o</sup>) La primera zona de la segunda onda de oxidación da un orden de reacción con respecto a la KOH igual a menos 1.

3<sup>o</sup>) La segunda zona de la segunda onda vuelve a dar orden 1 con respecto a la potasa.

4<sup>o</sup>) Las intensidades límites son independientes de la concentración de KOH o sea, dan orden cero.

g) Influencia de la temperatura. Energía de activación

El intervalo de temperaturas estudiado, ha sido de 23<sup>o</sup>C a 80<sup>o</sup>C y se han determinado las energías de activación correspondientes a cada una de las tres zonas encontradas en los respectivos potenciogramas con electrodo sometido al tratamiento anódico y pulido mecánico, y también a las intensidades límites. Los valores obtenidos, se dan en la tabla XII.

La energía de activación de la primera onda de oxidación, es la que presenta valores más altos siendo todos los demás prácticamente iguales a 4 Kcal/mol.



TABLA XII

Energías de activación

1 <sup>a</sup> onda (-700)	6, 2 Kcal/mol	-	-
1 <sup>a</sup> onda (-800)	6, 6 "	-	-
2 <sup>a</sup> onda (+400)	3, 9 "	3, 9	3, 9
2 <sup>a</sup> onda (s. c.)	4, 3 "	4, 3	4, 3
I límites	4, 3 "	4, 3	4, 6

---

### V. 3. ELECTRODO DE ANILLO-DISCO

#### a) Cálculo de N y forma general de los potenciogramas

Siguiendo el mismo método que el indicado en el apartado (IV, 3, a) se registraban simultáneamente las curvas potenciográficas correspondientes al electrodo de disco y al electrodo de anillo. Al disco se aplicaba un barrido de potencial catódico-anódico mientras que al anillo le era impuesto un potencial negativo constante.

Se calculó el valor de N -rendimiento de flujo material-, para el electrodo utilizado, mediante las fórmulas dadas por Alberly y Bruckenstein apartado (IV, 3, a) a partir de los valores de los radios del disco, e interior y exterior del anillo. El valor encontrado fue  $N = 0,5$ .

En todas las experiencias realizadas y en todas las diversas condiciones experimentales, aparecieron en el anillo, ondas de reducción relacionadas con las ondas de oxidación de hidrazina que se presentaban en el electrodo de disco.

Para unas condiciones determinadas, de temperatura, velocidad de rotación del electrodo y potencial de disco, la relación de las intensidades correspondientes al electrodo de

disco y al electrodo de anillo siguen siendo del mismo orden que para el caso del electrodo de platino, esto es,  $N_e = \frac{I_a}{I_d} \approx 10^{-3}$  según se indicó en el apartado (IV, 3, a) y en ningún caso se aproxima al valor calculado para N.

Ya se indicó en el apartado (V, 2, b) que existían ciertas diferencias en los potenciogramas en solución de hidrazina, según el tratamiento previo al que hubiera sido sometido el electrodo. Para un electrodo de superficie reciente, en el potenciograma de disco, aparecen dos ondas de oxidación y en el de anillo aparecen tres, es decir, la segunda onda de oxidación correspondiente a potenciales positivos aparece desdoblada en dos en el potenciograma de anillo fig. 40.

En el caso de un electrodo sometido al tratamiento que se ha llamado catódico, en el potenciograma de disco, ya se podía apreciar una inflexión a los mismos potenciales para los que se han encontrado en el electrodo de anillo dos ondas claramente diferenciales. En este caso no aparece la primera onda de oxidación sobre el disco, ni, por consiguiente, de reducción en el anillo fig. 41.

Por último, con un electrodo sometido a un tratamiento anódico y temperatura inferior a  $60^{\circ}\text{C}$  los potencio-

$I/m\Delta$

36

KOH - 1M  
 $N_2H_4$  0.05M  
45°C  
10 mV/s  
3000 rpm

24

12

+ '2

+0.2

-0.4

E/V (ecs)

12

$I/mA \cdot 10^{-2}$

Fig. 401

KOH 1M  
NH<sub>4</sub>OH 0.05  
60°C  
10mV/s  
1720 rpm

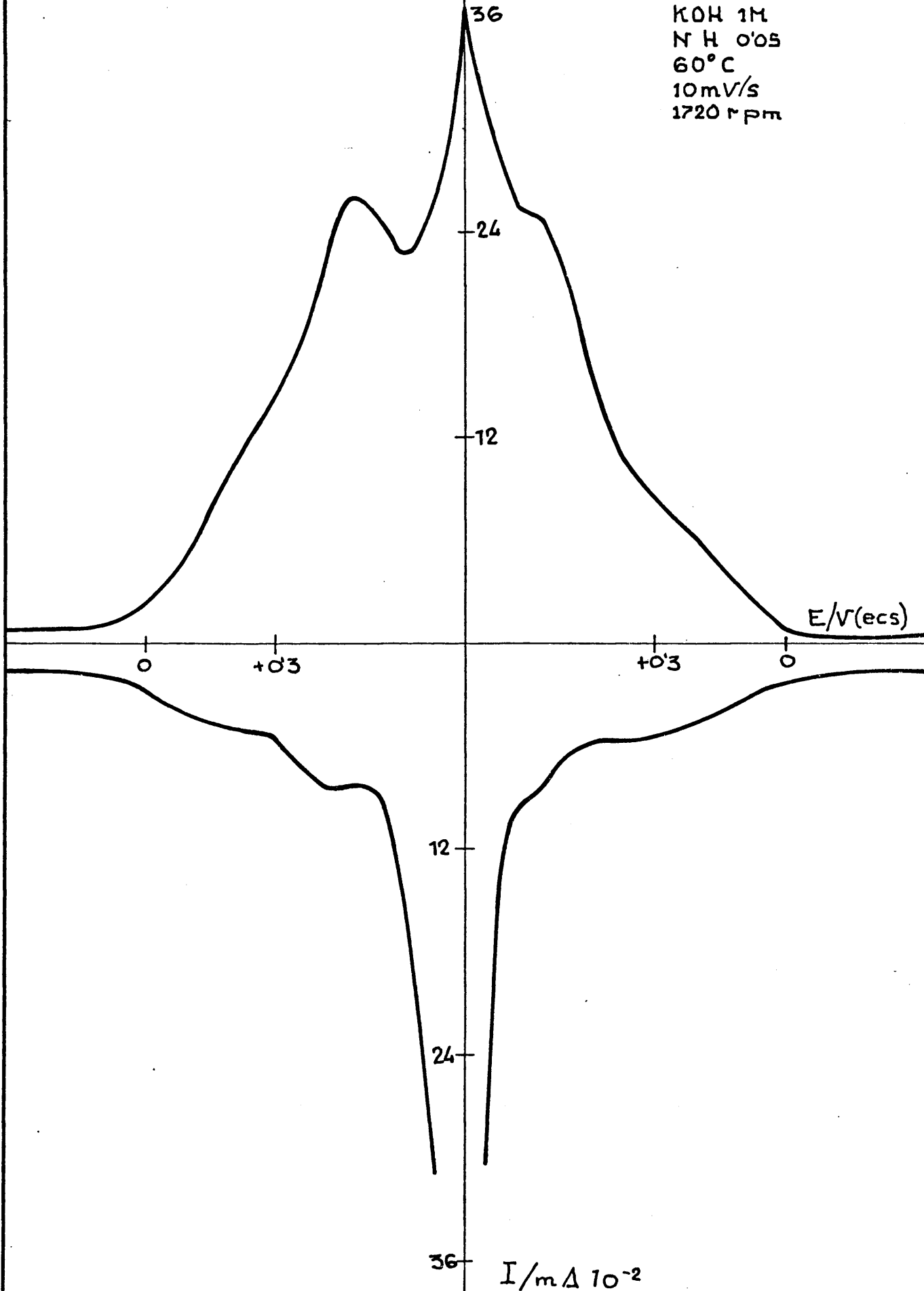


Fig. 41

dinamogramas obtenidos, presentan el aspecto que se ve en la fig. 42.

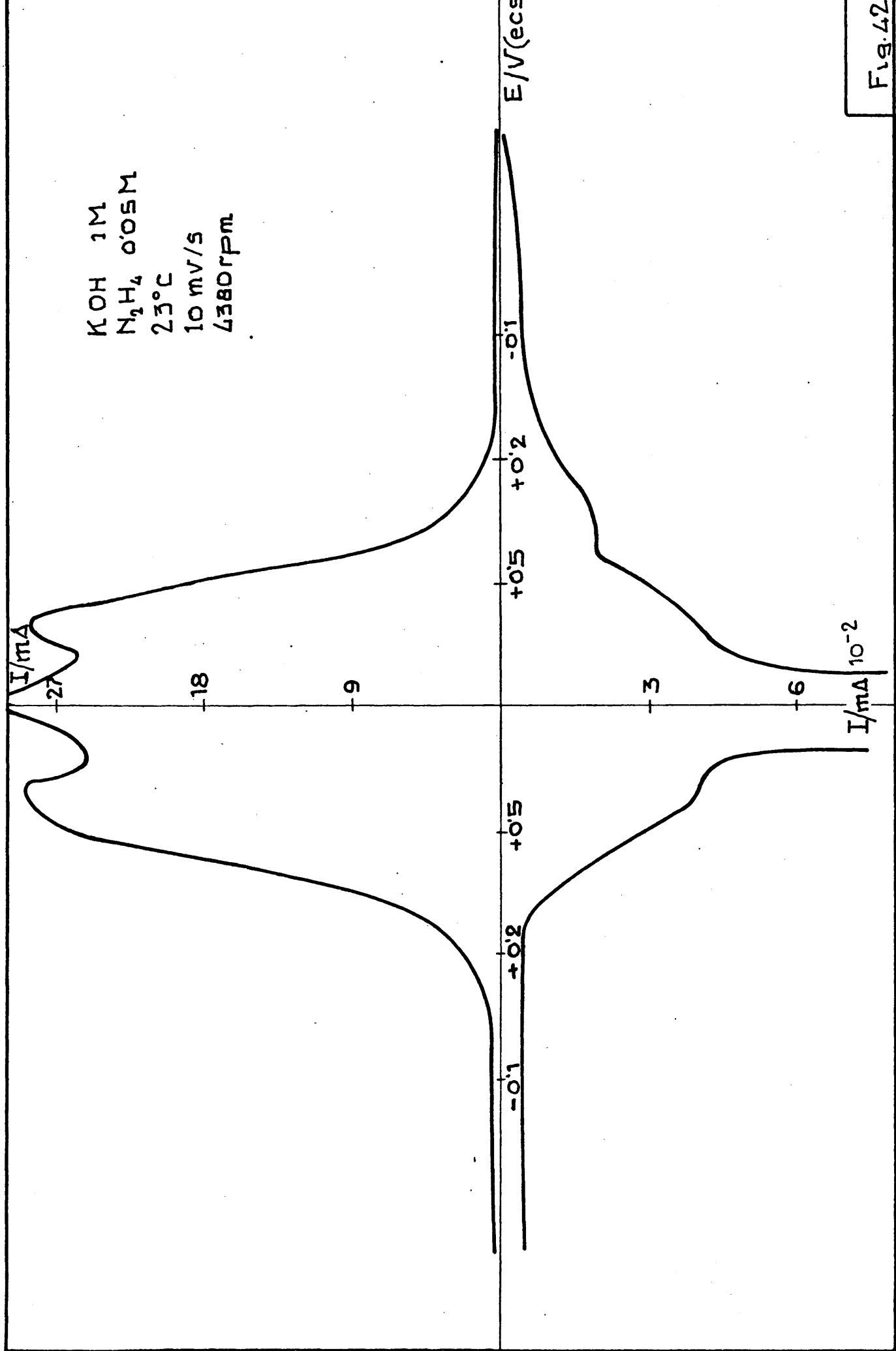
A temperaturas altas se registra alguna anomalía al variar las condiciones experimentales. Esta consiste, fundamentalmente, en un solapamiento del peldaño de oxidación de la hidrazina con el del proceso de desprendimiento de oxígeno al presentar el potenciogramma una onda muy tendida. Sin embargo, en el ciclo recorrido en el sentido anódico-catódico, se encuentra mejor definido el peldaño de oxidación.

b) Primera onda de oxidación de hidrazina

b. 1.) Variación de Ne con la velocidad de rotación.

Como se indicó anteriormente apartado (V, 2, e) la primera onda de oxidación no varía con la velocidad de rotación del electrodo. Análogamente, se comprobó, al estudiar el fenómeno con electrodo de anillo-disco, que la correspondiente onda de reducción es también independiente de la velocidad de rotación, por consiguiente, también lo son los valores de Ne.

Si se tienen en cuenta los criterios expuesu



tos por Danjanovic y col. ( 44 ), este comportamiento vendría a significar un mecanismo de reacción por dos caminos paralelos, dando lugar a dos productos distintos, uno de ellos final y el otro intermedio; este último, sería capaz de reducirse en el anillo, pero no de seguir oxidándose sobre el electrodo de disco. La constante de velocidad de la primera reacción habría de ser muy superior a la de la última. Por otra parte, si tenemos en cuenta los criterios de Nekrasov ( 42 ) el comportamiento encontrado nos indicaría que se trataba de un compuesto estable o inestable, de vida media larga.

b.2) Variación de Ne con el potencial de disco.

Los valores de Ne, correspondientes a esta primera onda, varía con el potencial aplicado al electrodo de disco, en el sentido de disminuir a medida que el potencial es más positivo, esto es debido a que, aunque las intensidades correspondientes al electrodo de disco y anillo aumentan con el potencial, el aumento en este último es más reducido, incluso en algunos casos, en especial a temperaturas bajas y concentración de la solución de fondo alta, la intensidad de anillo es practicamente constante en el correspondiente intervalo de potenciales.



b. 3.) Influencia de la temperatura sobre Ne

Se ha estudiado la variación de Ne con la temperatura para distintos valores de potencial de disco, se encontró una serie de curvas de forma de S cuyos valores máximo y mínimo corresponden a unas temperaturas de 70°C - 80°C y 15°C - 30°C respectivamente y cuya altura depende del valor del potencial de disco para el que han sido calculados, esta altura es mayor cuanto más negativo es el potencial fig. 43.

Expresado en otra forma esto significa que a temperaturas superiores a 70°C - 80°C e inferiores a 30°C, Ne es independiente de la temperatura, pero en el intervalo correspondiente a estos valores extremos, la variación de Ne es muy considerable, sobre todo, como hemos indicado anteriormente, a potenciales más negativos.

Esta forma de curvas corresponde a una ecuación del tipo  $\ln \frac{N - N_1}{N_2 - N} = K T - K'$  donde  $N_1$  y  $N_2$  son los valores límites inferior y superior de Ne.

Si se sustituyen en esta ecuación los valores de N, N<sub>1</sub> y N<sub>2</sub> encontrados experimentalmente, se observa que de la representación del  $\lg \frac{N - N_1}{N_2 - N}$  en función de la temperatura se obtienen una serie de rectas que tienden a

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.05M

x - 660 mV  
 • - 700 mV  
 o - 760 mV  
 Δ - 800 mV

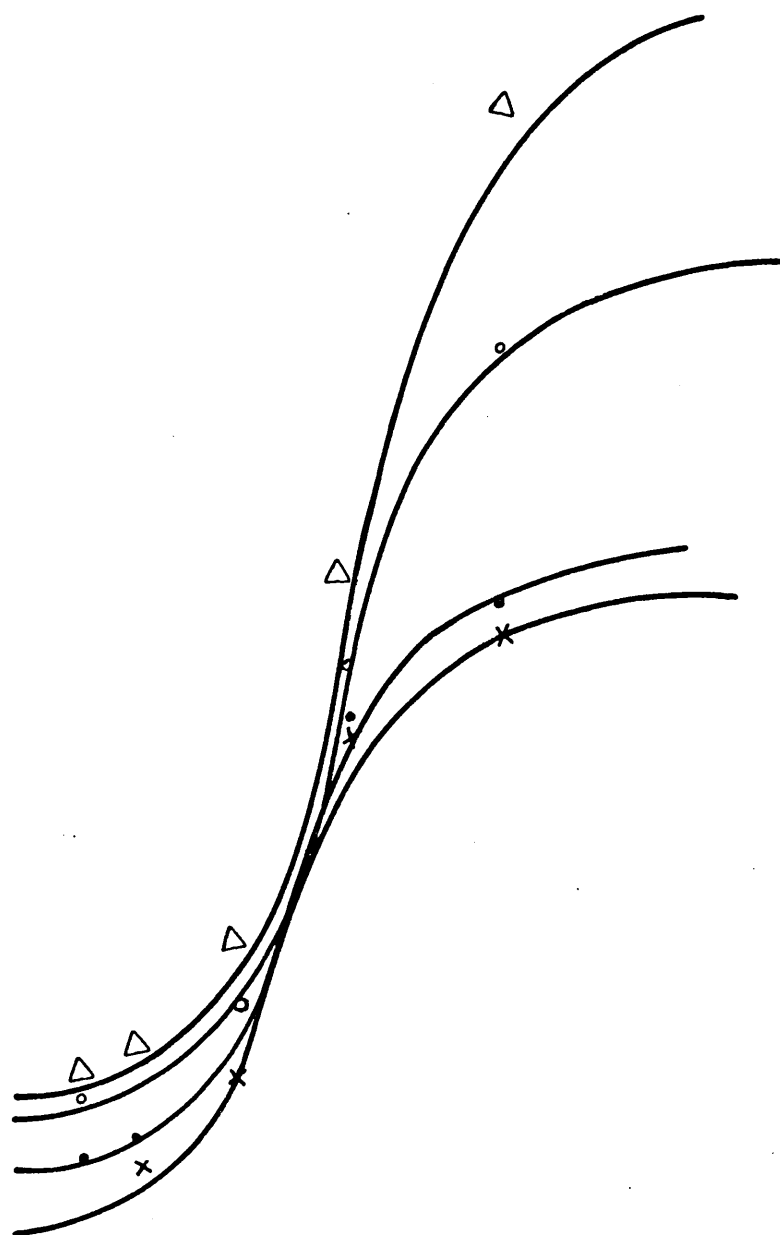
$Ne \cdot 10^{-3}$

20

15

10

5



$T/^{\circ}C$

Fig. 43

converger a medida que la temperatura se eleva fig. 44.

b. 4.) Variación de Ne con la concentración de KOH.

Al variar la concentración de la solución de fondo, se encontró que la intensidad correspondiente al electrodo de disco para un potencial dado, aumenta a medida que la solución de fondo es más concentrada, mientras que, la intensidad correspondiente al anillo disminuye.

Se ha comprobado que existe una relación lineal entre los logaritmos de los valores de Ne y la concentración de KOH, en la fig. 45, están representadas estas relaciones para distintos valores del potencial de disco.

Del examen de esta gráfica se deduce que las ordenadas en el origen, de las rectas obtenidas, que son los valores de  $\log \text{Ne}$  para concentración de KOH igual a cero, son mayores cuando el potencial es más negativo.

Por otra parte, los valores de las abscisas en el origen, que significan el valor de concentración de KOH necesario para que  $\log \text{Ne}$  se anule, es decir, para que no llegue a aparecer onda de reducción en el anillo, también sufren una variación con el potencial de disco en el sentido de aumen-

KOH 1M  
NH 0.05M

x - 650 mV

● - 800 "

$$\log \frac{N_1 - N_2}{N_2 - N_1}$$

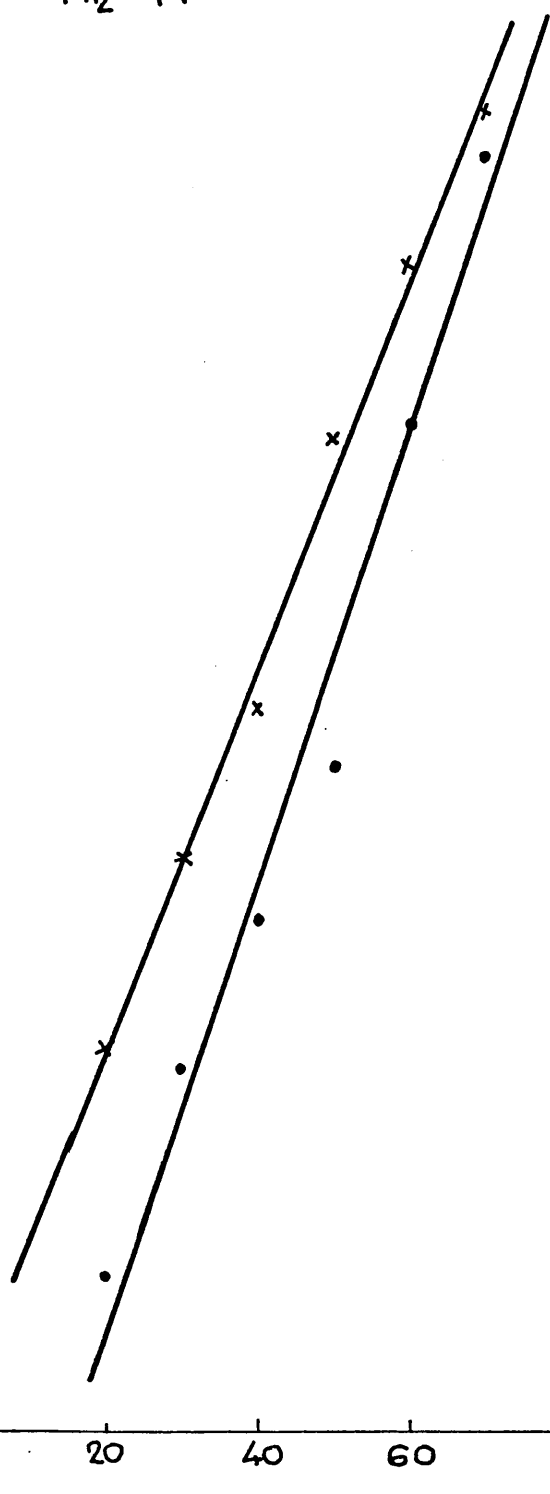
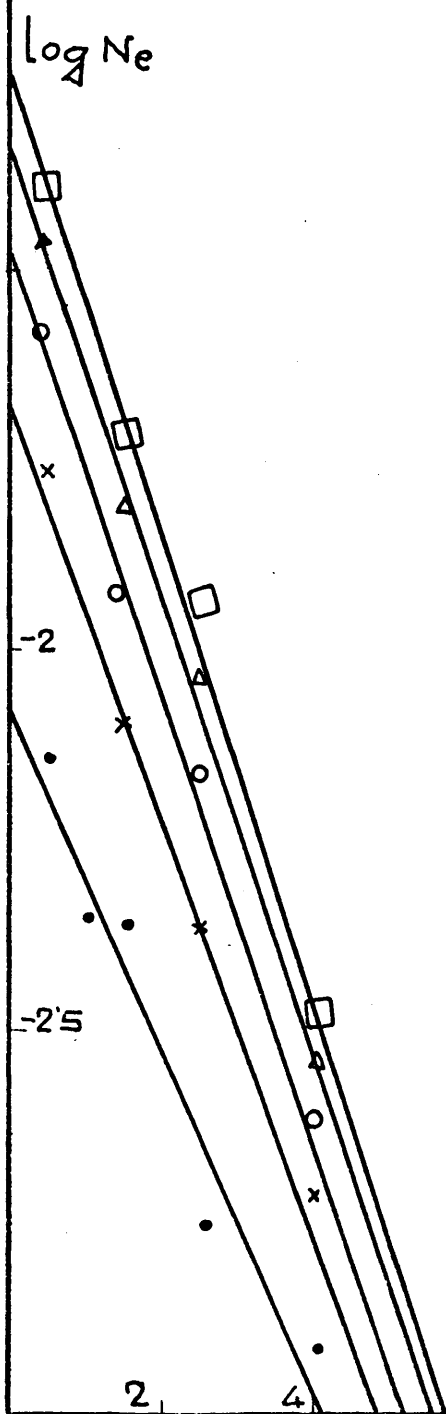


Fig. 44

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.05M  
 25°C

□	-900 mV
△	-850 "
○	-800 "
×	-750 "
●	-700 "



tar a medida que este potencial es más negativo.

c) Segunda onda de oxidación de hidrazina

c. 1.) Variación de Ne con la velocidad de rotación.

Estudiando con electrodo de anillo-disco esta segunda onda de oxidación, el potenciogramograma de disco presenta la forma ya mencionada en el apartado (V, 3, a) mientras que en el anillo, se distinguen perfectamente dos zonas bien diferenciadas. Para valores de potencial menos positivos, la intensidad de disco, según ya se indicó, no experimenta variación con la velocidad de rotación del electrodo, en tanto, que la correspondiente intensidad de anillo va aumentando para valores crecientes de esta variable, y, en consecuencia, los valores de Ne también aumentan. Este es el comportamiento que presenta un electrodo de superficie recientemente pulido. Por el contrario, si el electrodo está cubierto de una capa de óxido previamente formada, la intensidad correspondiente al electrodo de disco y la de anillo permanecen constantes en esta primera zona de potencial, y, por lo tanto, también Ne es constante. Luego, es de admitir, que en el proceso de oxidación-reducción que está teniendo lugar sobre los electrodos, influye considerablemente el estado de su superficie, ya que la va-

riación de la intensidad de anillo con la velocidad de rotación del electrodo es distinta según que la capa de óxido se forme en el transcurso del proceso en estudio, o se parta de un electrodo ya con una capa de óxido anteriormente formada.

Por el contrario, en la segunda zona de esta onda, para valores de potencial más positivos, próximos al de desprendimiento de oxígeno, el comportamiento del electrodo de anillo y de disco es el mismo, es decir, los dos sufren un aumento de intensidad con la velocidad de rotación, pero los valores de Ne permanecen constantes (Fig 46). Esto sucede, tanto para distintos valores de temperatura, como para distintas concentraciones de la solución de fondo y de la solución sea cual sea el estado de la superficie del electrodo de que se parte, probablemente, para este valor de potencial se ha formado, en todas las curvas, la misma capa de óxido.

#### c. 2 Variación de Ne con el potencial de disco

La variación de Ne con el potencial aplicado al disco es también distinta según la zona de esta segunda onda que se estudie y el estado de la superficie del electrodo.

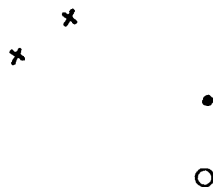
En la primera zona, de potenciales menos positivos, la intensidad de disco y la de anillo aumenta al hacerse el potencial más positivo, pero los valores de Ne, para el caso de un electrodo de superficie reciente disminuyen, lo cual indica que el

20

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.05M  
 45°C

x + 220 mV  
 • + 340 "  
 o + 400 "  
 Δ + 520 "

10



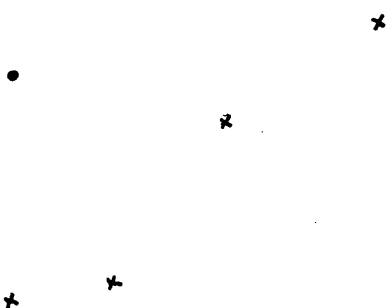
50

$W^{1/2}$  r  $m^{1/2}$   
 Fig.46

$Ne.10^{-3}$

10

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.05M  
 3000 rpm



• + 340 mV  
 x + 520 "

5

20

40

60

80

$T^{\circ}C$

4



aumento de la intensidad de disco es mayor que el de la de anillo mientras que para un electrodo previamente oxidado, los valores de Ne permanecen constantes lo que es prueba de un aumento de ambas intensidades.

Para la segunda zona de esta onda, el comportamiento es siempre el mismo, independientemente del estado de la superficie del electrodo de que se parte. Tanto la intensidad de disco como la de anillo crecen en la misma proporción y en consecuencia los valores de Ne son constantes.

Se ha estudiado la influencia del potencial de disco variando la temperatura de la solución y la concentración de hidrazina o la de potasa y en todos los casos se encontró el mismo comportamiento que se acaba de indicar.

### c. 3 Influencia de la temperatura

Al estudiar la variación de Ne con la temperatura se encontró siempre el mismo comportamiento en las dos zonas de la onda. Tanto la intensidad de disco como la de anillo aumentan al elevarse la temperatura de la solución, pero el incremento de la intensidad de anillo es bastante superior a la de disco lo que da lugar a un aumento lineal de Ne con la temperatura. En la fig(47) se encuentra representada esta variación para dos valores diferentes de potencial correspondientes a las dos zonas de esta segunda onda. Por otra parte,

no parece existir ninguna influencia del estado de la superficie del electrodo en este caso .

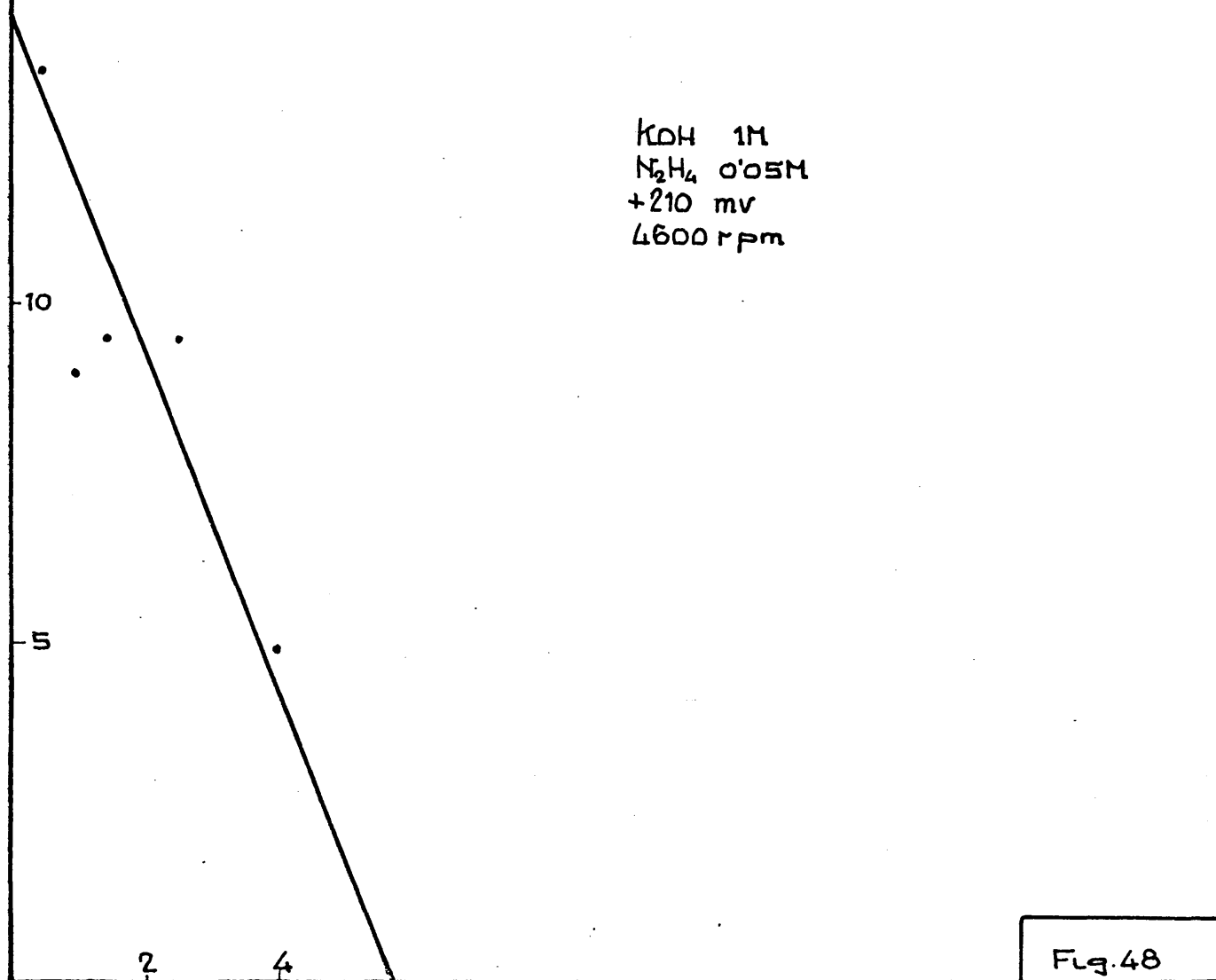
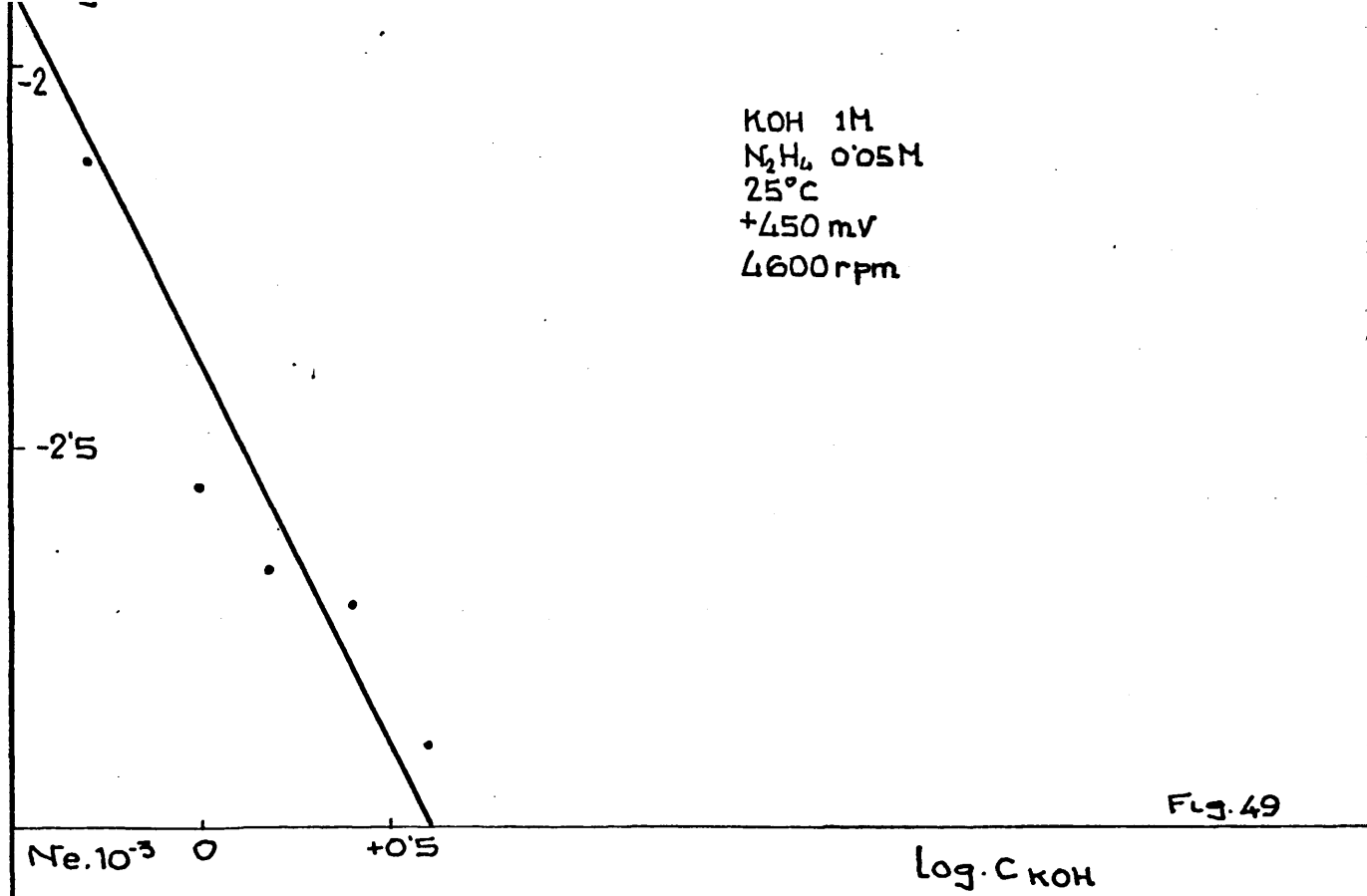
#### c. 4 Variación con la concentración de KOH

Para la zona de potenciales correspondiente a la primera parte de la segunda onda, se encontró, que la intensidad de disco variaba inversamente, con la concentración de la solución de fondo, mientras que la intensidad de reducción, correspondiente al electrodo de anillo también disminuía pero mucho más notablemente al aumentar la concentración en potasa, con lo que Ne habrá de tomar valores más bajos al operar con soluciones de fondo más concentradas. En la fig. (48) se presenta la variación lineal que experimenta Ne con la concentración.

En la segunda zona de la onda, la intensidad de disco aumenta, pero la intensidad correspondiente al anillo sigue disminuyendo por lo que también los valores de Ne son decrecientes con la concentración existiendo una relación inversa entre los valores de Ne y la concentración de la solución de fondo fig. (49).

#### c. 5 Variación de Ne con la concentración de hidrazina

Se ha variado la concentración de hidrazina desde 0'05M a 0'2 M y de los resultados obtenidos parece desprenderse que no existe variación de Ne con el aumento de la concentración de hidrazina.



d) Electrodo cargado de hidrógeno

Como se indicó anteriormente, uno de los pretratamientos del electrodo consistía en mantenerlo durante un cierto tiempo -del orden de 3 minutos- a un potencial suficientemente negativo para que se produjera un intenso desprendimiento de hidrógeno sobre el electrodo. Se eliminaba el hidrógeno con una corriente viva de nitrógeno e inmediatamente se trazaba el potenciodinamograma.

Para temperatura no muy alta, el potenciodinamograma obtenido en estas condiciones, presenta un aspecto similar al correspondiente al de un electrodo "catódico", es decir, presenta una inflexión en la zona de potencial en la que en potenciodinamograma de anillo aparece una onda perfectamente diferenciada. Las intensidades tanto de disco como de anillo, no difieren excesivamente de las encontradas para un electrodo catódico en las mismas condiciones, con excepción de las experiencias realizadas a 80° c.

A esta temperatura elevada ambos potenciodinamogramas de disco y anillo presentan un aspecto notablemente distinto. Así en ambos electrodos, ya a un potencial tan negativo como -450 mV, aparece una onda continuada con un ancho peldaño de intensidad límite constante, que es función de la velocidad de rotación del electrodo. Para potenciales más positivos aparece una segunda onda, en parte enmascarada por el proceso de desprendimiento de oxígeno. Ahora bien, en el ciclo recorrido

en el sentido anódico-catódico, el peldaño correspondiente a esta segunda onda aparece mejor definido. También se encuentra la primera onda, pero de forma brusca y solamente cuando el potencial ha adquirido un valor bastante negativo fig. (50). En esta onda que se acaba de describir, es característica del electrodo cargado de hidrógeno y temperatura de 80° C. En ningún otro caso de temperaturas más bajas y otro tratamiento del electrodo ha sido encontrada.

Las variaciones del valor Ne , obtenido con un electrodo de níquel cargado de hidrógeno y temperatura no superior a 60° C, con las distintas variables experimentales, como son, velocidad de rotación del electrodo, potencial de disco y temperatura, son las mismas que las encontradas y, ya descritas, en los correspondientes apartados, en el caso del electrodo con tratamiento catódico. En el caso particular de electrodo cargado de hidrógeno y temperatura de la solución de 80° C se encuentra que Ne es independiente de la velocidad de rotación del electrodo en la primera onda, mientras que en la segunda de estas ondas Ne aumenta a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo.

En cuanto a la variación con respecto al potencial de disco se encuentra que, sólo para valores muy positivos o muy negativos de potencial, existe variación de Ne en el sentido de disminuir a medida que el potencial se hace más positivo.

90

KOH 1M  
 $N_2H_4$  0.05M  
 80°C  
 10mV/s  
 3000rpm

60

30

-0.2

+0.1

+0.4

+0.4

+0.1

-0.2

 $E/V(Sc)$ 

6

12

18

 $I/mA \cdot 10^{-2}$ 

Fig. 50

## VI. DISCUSION GENERAL

## VI. DISCUSION GENERAL

Aunque al ir exponiendo, sucesivamente, los resultados experimentales obtenidos, se ha discutido, parcialmente, alguno de sus aspectos, es necesaria una discusión más amplia y generalizada que englobe y trate de explicar el conjunto de material experimental reunido.

Dentro del estudio del proceso de electro-oxidación de hidrazina se ha mencionado, ya, en la introducción del presente trabajo, que quedaban bastantes puntos oscuros que convenía esclarecer. La mayor parte de los autores que han considerado este problema, admiten la existencia de procesos previos de adsorción de hidrazina sobre el electrodo y de formación de radicales o compuestos intermedios, aunque ninguno de estos supuestos estuviera completamente comprobado. También ha sido bastante debatida la cuestión de, si la oxidación de la molécula de hidrazina tiene lugar, directamente, o a través de una reacción química con la capa de óxido previamente formada sobre el electrodo metálico, y, además, se ha discutido ampliamente, si la oxidación gradual de la molécula de hidrazina adsorbida se produce a través de una deshidrogenación previa, seguida de la oxidación de los átomos de hidrógeno ya separados, esto es, si se trata de una adsorción disociativa o si, por el contrario, es la molé-



cula de hidrazina adsorbida la que se oxida directamente por pérdida de electrones y consiguiente protonización.

A todos estos problemas se pretende aportar nuevos datos, deducidos de la interpretación de los resultados del trabajo experimental realizado.

En primer lugar, es de resaltar la comprobación experimental realizada del fenómeno de adsorción de hidrazina sobre níquel, según ya se ha expuesto y discutido ampliamente en el ap. III. Se subraya el hecho importante, sobre el cual se insistirá más adelante, de que la hidrazina da dos adsorbatos de níquel, cuyos potenciales de oxidación difieren entre sí en unos 500 mV.

De la comprobación, de la totalidad de resultados experimentales obtenidos sobre el proceso de electro-oxidación, se desprende, en primer lugar, la semejanza que existe entre la primera onda que se presenta en el potenciogramograma de níquel y la única que aparece en el de platino. Ambas comienzan para valores de potencial muy negativos, correspondientes al de desorción de hidrógeno en el metal respectivo, alcanzan un valor máximo, y, a continuación, caen bruscamente a cero. Es de resaltar el hecho de, que la parte ascendente de las curvas obtenidas con Ni corresponde a

la zona de potencial en que se produce la oxidación del primer adsorbato, previamente formado sobre Ni recientemente pulido (ap. III). La caída de intensidad tiene lugar, en ambos casos, en la zona de potencial en que se forma el correspondiente óxido metálico-hidróxido divalente en el caso del Ni. La forma de las curvas es la típica correspondiente a procesos de pasividad que, en este caso, habría que adscribir a un fenómeno de pasividad del electrodo con respecto al proceso de oxidación de la hidrazina.

Por otra parte, se encuentra, que, así como la altura límite de la onda parece estar condicionada por difusión en el caso del platino, como parecen probar los hechos: de que las alturas límites sean proporcionales a la concentración de hidrazina en la solución; de que se cumpla la Ley de Levich que relaciona estas alturas con la velocidad de rotación del electrodo; de que los valores del coeficiente de difusión de la hidrazina, calculados a partir de esta ecuación, se correspondan, perfectamente, con el valor dado en la reciente bibliografía, y, finalmente, de que la energía de activación para la zona del peldaño de intensidad tenga un valor apropiado para este tipo de procesos -aproximadamente 4 Kcal/mol-; sin embargo, esto no se cumple en el caso de la 1<sup>a</sup> onda del níquel, ya que las alturas límites

no cumplen la Ley de Levich y son demasiado pequeñas.

En el semiciclo catódico del potenciodinamograma trazado con electrodo de Pt, se presenta un fenómeno de histéresis muy marcado y relacionado con la zona de potenciales en que tiene lugar la reducción del óxido de platino; efectivamente, el aumento brusco de intensidad que aparece en el potenciodinamograma en solución conteniendo hidrazina se corresponde con el pico de reducción del óxido de platino del potenciodinamograma trazado en solución de fondo (66), (67). En efecto, para valores de potencial más positivos que el del pico de reducción del óxido de Pt, para el que se presenta el aumento brusco de intensidad, el proceso de oxidación de hidrazina no está totalmente anulado -como lo demuestra el hecho de que aparecen ondas de reducción sobre el electrodo de anillo. (figs. 20-24)- pero sí, muy disminuido. En el caso particular de que las curvas de polarización de electro-oxidación de hidrazina en medio alcalino sobre Pt, se hayan obtenido por el método estacionario de puntos, -en lugar del quasi-estacionario de barridos de potencial utilizado normalmente, los resultados correspondientes a la zona ascendente de la curva, difieren, según el valor del potencial impuesto en el tratamiento previo a que se sometió el electrodo (figs. 51). Si el último ciclo de po-

— SUPERFICIE OXIDADA  
-- " REDUCIDA

780 rpm  
1720 "  
4320 "

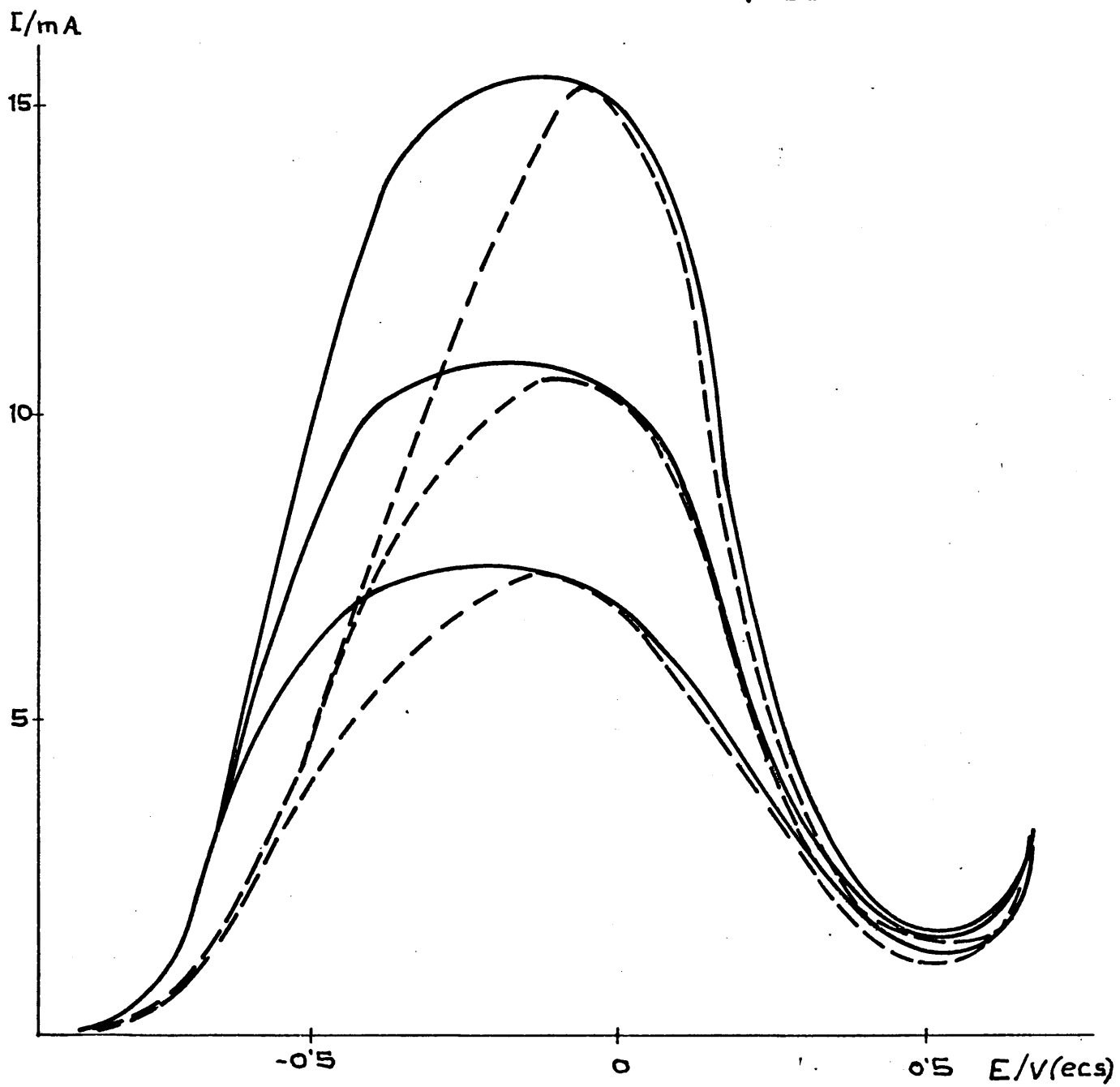


Fig. 51

tencial aplicado ha sido positivo, el electrodo queda recubierto de una capa de óxido -u oxígeno adsorbido- y, por el contrario, si el último ciclo de potencial fue negativo, la superficie del metal debe de quedar limpia de óxido y de oxígeno, aunque, tal vez, con algo de hidrógeno adsorbido. En cualquier caso, al construir la curva por puntos, empezando por los valores de potencial ~~mén-~~ ~~negativos~~ (-900 mV), la capa de óxido y el oxígeno adsorbido se reducirían rápidamente, mientras que el hidrógeno se desorbería también rápidamente. Sin embargo, la parte ascendente de las curvas de polarización, obtenidas con electrodo "anódico" o "catódico", según se acaba de señalar, son diferentes. Al electrodo "anódico" le corresponde una curva bastante empinada y un ancho peldaño de difusión, mientras que la curva obtenida con el electrodo "catódico" se caracteriza por una parte ascendente bastante tendida y un peldaño estrecho y picudo. La parte descendente de ambas curvas, que tienen una forma análoga a la correspondiente a un proceso de pasividad, y, que se presenta en la región de potencial en que se produce la oxidación del Pt, es perfectamente coincidente. Esta diferencia de comportamiento, que no cabe atribuir a la intervención en la reacción del óxido de Pt anteriormente formado -puesto que en la región de potenciales de que se trata no existe tal óxido de Pt- parece, más bien, ser de-

bida a la diferente microestructura de la capa superficial del platino y estaría relacionado, posiblemente, con el valor de la velocidad de adsorción de la molécula de hidrazina sobre el metal, aunque, también, podría deberse al fenómeno de platinización, supuesto por alguno de los autores a que se hizo referencia en el ap. I. (14) (15). En el caso del níquel, en el semiciclo catódico no se presenta la correspondiente onda, lo que se puede explicar, fácilmente, ya que el hidróxido de níquel II no se reduce hasta que se llega al potencial de desprendimiento de hidrógeno. De lo anteriormente expuesto, cabe deducir, que en la oxidación de la hidrazina sobre Pt y sobre superficie recubierta de Ni, la presencia o formación de óxido metálico juega un papel completamente negativo. La molécula de hidrazina se oxida directamente sobre el metal, y no, a través de una reacción química con el óxido metálico anteriormente formado, el cual, por el contrario, perturba la reacción de oxidación de la hidrazina y llega casi a anularla.

Otra analogía entre los resultados obtenidos con Pt y con Ni, es la ~~aparición~~ aparición de ondas de reducción en el electrodo de anillo, cuya intensidad es del orden de  $10^{-3}$  veces la intensidad de disco correspondiente, para cada valor dado del potencial de disco. Esto prueba, de una manera indudable, la for-

mación de compuestos intermedios, capaces de pasar a la solución y emigrar hacia el anillo en donde son detectados -que era uno de los puntos que convenía dilucidar-. Sin embargo, la aparición de compuestos intermedios en una relación cuantitativa, tan diversa a la que correspondería los parámetros geométricos de los diversos electrodos empleados,  $I_a/I_d = N \approx 0,3 - 0,4$  parece indicar, que este compuesto intermedio se genera en una reacción lateral, paralela a la que constituye el camino fundamental de reacción.

Por otra parte, la formación de este compuesto intermedio se hace evidente en todos los casos estudiados, o sea, tanto con Pt como con Ni y en cualquiera de las ondas que aparecen en su potenciodinamograma y su variación con las variables estudiadas - velocidad de rotación, temperatura, potencial de disco, concentración de hidrazina, concentración de solución de fondo... etc. -, en cualquier caso, no es significativamente diferente, lo que parece indicar que, en todos los casos, se trata de un mismo compuesto intermedio y, puesto que la reacción inicial de ruptura de la molécula de hidrazina sobre Pt y, sobre todo, en cada una de las tres ondas del potenciodinamograma de Ni, es de admitir que sea diversa, el hecho de la similitud de resultados en lo

que al compuesto intermedio se refiere, parece sugerir la idea de que éste se produce en una etapa posterior a la reacción inicial, determinante de la velocidad total del proceso.

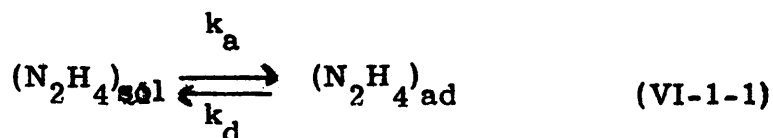
La molécula de hidrazina, que es la especie que es de esperar esté presente en solución fuertemente alcalina, no tiene una estructura plana, sino que sus átomos se encuentran orientados, definiendo tres planos distintos -conformación inclinada y estrellada (Skew, Staggered configuration (68) (69)-. En consecuencia, al no encontrarse en el mismo plano los enlaces H-N y N-N se favorece la probabilidad de que la molécula de hidrazina se fije sobre la superficie metálica mediante el par de electrones sin compartir que posee cada átomo de nitrógeno.

Es decir, esta estructura de la hidrazina da cuenta del hecho, comprobado experimentalmente, del fenómeno de quimisorción de la hidrazina sobre la superficie del Pt y del Ni, ap. III (24).

Es de admitir, por tanto, que la primera etapa a considerar en el proceso de oxidación de la hidrazina sea la de su adsorción sobre la superficie del electrodo. Este proceso se ha visto que, en el caso del Ni, transcurre con bas-



tante lentitud, lo que dará lugar a que sea él, el que determine, en gran parte, o, totalmente, la velocidad del proceso de oxidación. En el caso del Pt, la velocidad del proceso de adsorción y desorción es mucho mayor y, por esto, las alturas de las ondas de oxidación tienen el carácter de intensidades límites de difusión. Así pues, únicamente en este último caso, se puede admitir que se llega a un estado de equilibrio adsorción-desorción; en principio, se podría suponer regido por una isoterma de Langmuir, con lo que se tendría.



$$k_a \cdot C_{N_2H_4} (1 - \theta_r) = k_d \theta_{N_2H_4} \quad (VI-1-2)$$

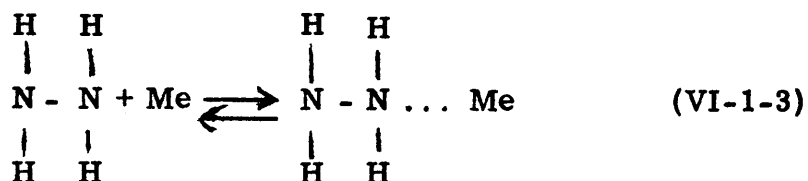
en donde  $\theta_r$  representa el grado de recubrimiento total de la superficie del metal (recubrimiento con  $N_2H_4$ , radicales, óxido metálico, etc.) y  $\theta_{N_2H_4}$  el grado de recubrimiento parcial del mismo metal, con hidrazina.

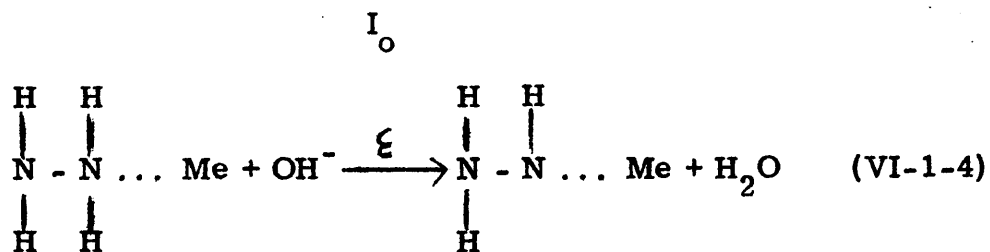
El proceso de oxidación tendrá lugar a partir de esta molécula previamente quimisorbida, se haya logrado o no, el estado de equilibrio, pasando a través de una serie de etapas en las que tiene lugar una transferencia de electrones y la des-

hidrogenación progresiva de la molécula hasta llegar al producto final, esto es,  $N_2$  libre. En uno de estos pasos habrá de producirse un radical que sea capaz de desorberse de la superficie metálica, de pasar a la solución y de ser reducido en el anillo. De los posibles radicales o iones resultantes de la deshidrogenación de la hidrazina solo la diimida tiene las características de un compuesto químico con un cierto grado de estabilidad (13) (15) (30).

Por otra parte, y, según lo que se indicó anteriormente, este compuesto intermedio, que se puede asimilar a la diimida, ha de formarse en una reacción lateral, subsiguiente a la determinante de la velocidad total del proceso.

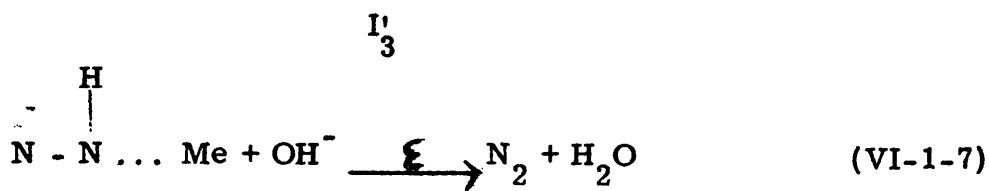
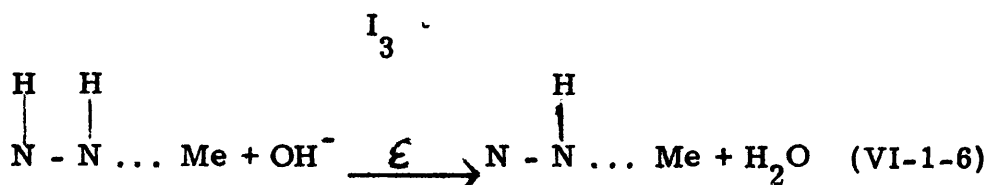
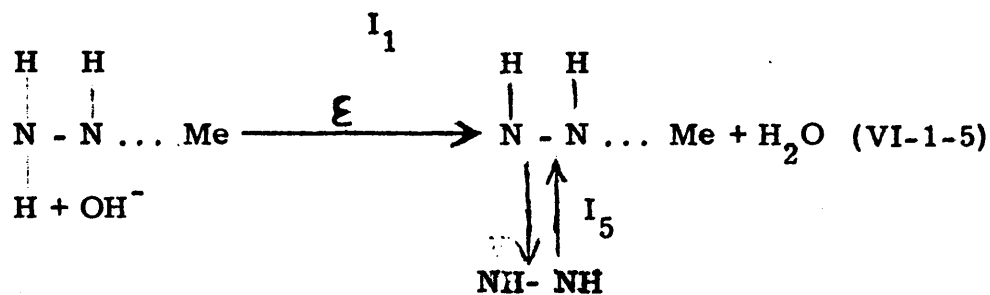
Si se admite, que esta etapa determinante es la que corresponde a la pérdida del primer átomo de hidrógeno de la molécula de hidrazina y, que la del segundo átomo de hidrógeno puede suceder según dos caminos de reacción diversos, con formación de dos radicales de la misma configuración pero diversa estructura, se tendría el siguiente esquema para el mecanismo de la reacción

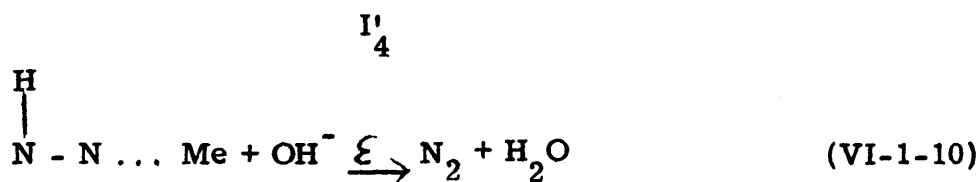
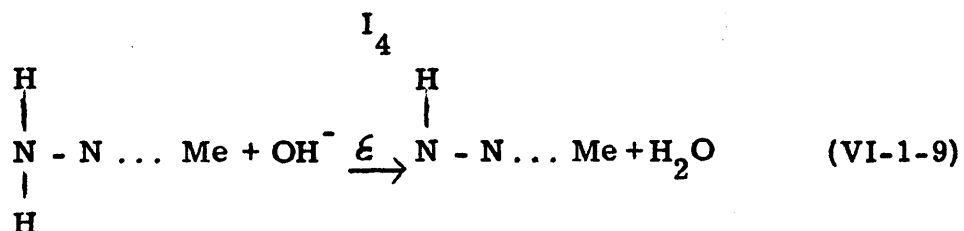
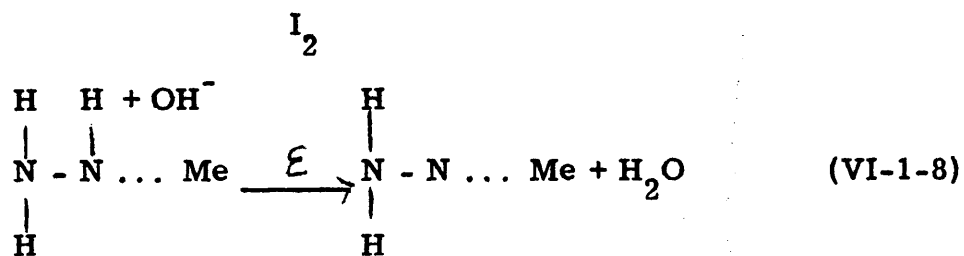




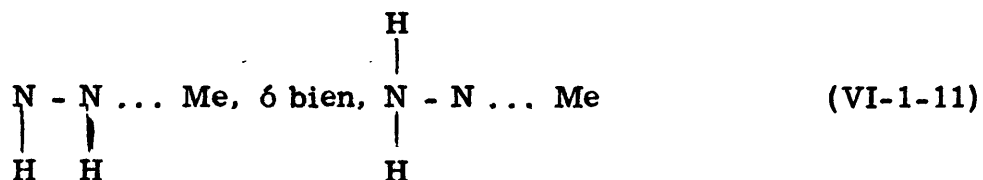
Una vez formado el radical adsorbido  $\text{N}_2\text{H}_3^\cdot$  ... Me el proceso podría transcurrir, paralelamente, por los caminos de reacción representados por las reacciones sucesivas:

$I_1 - I_3 - I'_3$ , ó bien,  $I_2 - I_4 - I'_4$ .





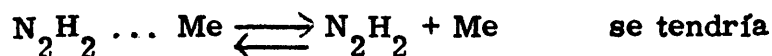
Tanto en  $\text{I}_1$  como en  $\text{I}_2$  se formarían radicales  $\text{N}_2\text{H}_2 \dots \text{Me}$  de distinta estructura, esto es,



El primero de estos radicales puede formar diimida por debilitación del enlace  $\text{N} \dots \text{Me}$  y desorción subsiguiente

te. La diimida formada, pasaría a la solución y, posteriormente, llegaría al anillo por difusión.

Si se supone, que se establece un equilibrio de adsorción-desorción regido por la isoterma de Langmuir



$$C_{\text{N}_2\text{H}_2} = \frac{k_5 \theta_{\text{N}_2\text{H}_2}}{k_5 (1 - \theta_T)} \quad (\text{VI-1-12})$$

en donde  $C_{\text{N}_2\text{H}_2}$  sería la concentración de diimida en solución sobre el electrodo y  $\theta_{\text{N}_2\text{H}_2}$  el grado de recubrimiento con diimida adsorbida. La velocidad con que esta substancia se difundiría en la solución, expresada en forma de intensidad, vendría dada por;

$$I_5 = An F D C_{\text{N}_2\text{H}_2} \frac{1}{\delta} \quad \text{en donde} \quad (\text{VI-1-13})$$

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \gamma^{1/6} W^{-1/2} \quad (\text{VI-1-14})$$

$A$  = área del electrodo  $n = 1$

Introduciendo el valor de  $C_{\text{N}_2\text{H}_2}$  de (VI-1-12) en (VI-1-13) y haciendo

$$k' = 0,62. D^{2/3} \gamma^{-1/6} \text{ quedá} \quad (\text{VI-1-15})$$

$$(C_5) \quad I_5 = A F \frac{k_5^{-5}}{k_5} \frac{C_{N_2H_2}}{(1 - \theta_T)} k' W^{1/2} \quad (\text{VI-1-16})$$

La intensidad registrada en el electrodo de anillo, vendría dada por la correspondiente fracción de  $I_5$ ;  $I_a = I_5 N$ .

La intensidad experimental medida en el electrodo de disco, sería, la suma de las intensidades correspondientes a todos los procesos parciales que, sobre él, tienen lugar simultáneamente.

$$I_d = I_o + I_1 + I_2 + I_3 + I'_3 + I_4 + I'_4 \quad (\text{VI-1-17})$$

En el equilibrio, la suma de las intensidades de las reacciones paralelas, sucesivas, ha de ser igual a la intensidad de la reacción determinante,  $I_o$ , con lo que se puede escribir la siguiente serie de ecuaciones

$$I_o = I_1 + I_2$$

$$I_1 = I_3 + I_5$$

$$I_3 = I'_3$$

$$I_2 = I_4 = I'_4$$

de las que se obtiene;  $I_d = 4 I_1 + 4 I_2 - 2 I_5$  llamando  $z$  a la relación  $z = I_2/I_1$  y expresando  $I_1$  en función de  $I_5$  y de  $I_3$

$$I_1 = I_5 \left( \frac{I_3}{I_5} + 1 \right) \quad \text{queda:}$$

$$I_d = 2 I_5 (1 + 2z) + 2 (1 + z) \frac{I_3}{I_5} \quad (\text{VI-1-18})$$

y puesto que  $I_3 = k_3 A F C_{\text{OH}^-} \theta_{\text{N}_2\text{H}_2}$ , en donde  $C_{\text{OH}^-}$  sería la concentración de iones  $\text{OH}^-$  sobre el electrodo

$$\frac{I_3}{I_5} = C_{\text{OH}^-} k_3 \frac{k_5}{k_{-5}} (1 - \theta_T) k'^{-1} W^{-1/2} \quad (\text{VI-1-19})$$

y de aquí, se obtendría finalmente

$$\frac{I_d}{I_a} = \frac{1}{N_e} = \frac{2}{N} \left[ (1+2z) + 2(1+z) C_{\text{OH}^-} k_3 \frac{k_5}{k_{-5}} k'^{-1} (1 - \theta_T) W^{-1/2} \right]$$

(VI-1-20)

o sea,  $N_e^{-1} = A + B W^{-1/2}$  en donde  $A = \frac{2}{N} (1 + 2z)$  y

$$B = \frac{4}{N} (1 + z) C_{\text{OH}^-} k_3 \frac{k_5}{k_{-5}} k'^{-1} (1 - \theta_T) \quad (\text{VI-1-21})$$

Esta expresión es análoga a la ecuación deducida por Danjanovic, Genshaw y Bockris (44) (45), pero, los parámetros de la recta obtenida representando  $N_a^{-1}$  en función de  $W^{-1/2}$ , tienen un significado diferente.

En efecto, en la ordenada en el origen va incluido el valor de  $z$ , que es un parámetro que indica como se distribuye, cuantitativamente, la subsiguiente oxidación del radical inicialmente formado, entre los dos diferentes y paralelos caminos de reacción.

Por otra parte, en la pendiente de la recta van comprendidos; además de la constante de velocidad del proceso de electro-oxidación del compuesto intermedio formado,  $k_2$ , -análogamente a como ocurría en la ecuación de Danjanovic-; las constantes del equilibrio de adsorción-desorción de este compuesto intermedio, que es detectable en el electrodo de anillo,  $k_{-5}$  y  $k_5$ ; y el grado de recubrimiento total del electrodo sobre el que tiene lugar la reacción,  $\theta_T$ ; así como, la concentración de  $OH^-$  sobre el electrodo. Dando a esta ecuación un sentido general y, considerando las posibles modificaciones de las variables que en ella intervienen, se podrían explicar, al menos cualitativamente, los resultados experimentales, obtenidos con el electrodo de anillo-disco, para



ambos metales estudiados y en las diferentes condiciones en que se llevaron a cabo las experiencias. Ya, al describir dichos resultados experimentales, se hizo un intento de interpretación, teniendo en cuenta la ecuación de Danjanovic y colaboradores, así como los criterios expuestos por Nekrasov y Korovin (46) (47) sin que se llegara a conclusiones satisfactorias, dada la diversidad y variabilidad de los resultados obtenidos, que parecen apuntar a un proceso de tipo mucho más complejo que el de los aceptados por los autores indicados como punto de partida para elaborar sus teorías.

Una diferencia fundamental entre la ecuación deducida en el presente trabajo y la dada por Danjanovic es, que el hecho de que  $\underline{Ne}^{-1}$  sea independiente de  $\underline{W}^{-1/2}$ , no supone, necesariamente, que  $\underline{k}_3$  tienda a cero, esto es, que el compuesto intermedio sea, prácticamente, incapaz de reducirse al producto final sobre el electrodo de disco -suposición inaceptable en el caso en estudio- sino, que el valor de  $\underline{B}$  puede anularse o hacerse suficientemente pequeño, si las constantes del equilibrio de adsorción-desorción  $k_5$  y  $k_{-5}$  toman los valores adecuados para ello, ó si  $\underline{G}_T \rightarrow 1$ .

Las variables experimentales estudiadas han sido, además de la velocidad de rotación del electrodo -que se tomaría como variable independiente- la temperatura, el po-

tencial de disco y la concentración de hidrazina en la solución. El valor de  $z$  -relación de intensidades- es evidente que debe depender de la temperatura y del potencial aplicado, pero, también, puede depender de la concentración de hidrazina a través de un término de recubrimiento. Por su parte, de la temperatura dependen, también, varios de los parámetros incluidos en el valor de  $B$  como son  $k_{-3}$ ,  $k_{-5}$ ,  $k_{-5}$  y  $C_{OH^-}$  que, a su vez, pueden ser función de la velocidad de rotación del electrodo y del potencial de disco. Del valor de éste dependerán también las constantes de velocidad y de adsorción-desorción -además de  $z$ -. La influencia de la concentración de hidrazina, así como de la progresiva oxidación de la superficie del electrodo, puede manifestarse a través del término  $\theta_T$ .

Del examen de las curvas experimentales obtenidas con electrodo de anillo-disco de Pt en soluciones alcalinas de hidrazina (figs. 20-24), se deduce la existencia de un fenómeno de defase entre las correspondientes intensidades de anillo y de disco, el cual, a su vez, es función de la concentración de hidrazina. Aceptando los criterios propuestos por Korovin y colaboradores en su trabajo ya citado, se puede admitir -como ya se indicó en el párrafo correspondiente- que este defase indica que el compuesto intermedio que se forma sobre el

disco y, posteriormente es reducido en el anillo, es capaz de adsorberse fuertemente sobre el disco, lo cual significaría que el cociente  $k_5/k_{-5}$  toma valores relativamente grandes y, por consiguiente, se encontró una relación lineal entre  $N_e^{-1}$  y  $W^{-1/2}$ .

En el caso del Ni -primera onda de oxidación- no existe tal defase entre las correspondientes ondas de oxidación y reducción que aparecen en el disco y el anillo, respectivamente, y en consecuencia, el hecho de que, prácticamente,  $N_e^{-1}$  sea independiente de  $W^{-1/2}$ , se puede explicar admitiendo para  $k_{-5}$  un valor muy grande, es decir, que el compuesto intermedio formado -supuesta diimida- pasa inmediatamente a la solución.

La fuerte disminución de  $N_e$ , relacionada con el aumento de concentración de potasa que se presenta en el Ni (3-e. 4 del ap. V) puede corresponder, bien a un aumento de  $Z$ , esto es, a que el camino de reacción según el esquema  $I_2$  sea favorecido con respecto al camino  $I_1$ , o bien, a una mayor inestabilidad -y en consecuencia vida más corta- del compuesto intermedio en presencia de elevada concentración de ión  $OH^-$ .

Volviendo a considerar los resultados obtenidos con Pt, deducidos de las rectas experimentales  $N_e^{-1}$  y  $W^{-1/2}$  correspondientes a la serie de experiencias a diversas temperaturas para lo que se calculó  $\underline{X}$  y  $k_3$  -según se expresó en el párrafo (3-e del ap. V)- se han determinado los valores de Z y B (VI, 1-21). Estos aparecen en las columnas 2 y 3 de la Tabla XIII.

TABLA XIII

<u>T</u>	<u>Z</u>	<u>B</u>	<u>Z</u>
<u>°C</u>		<u>cm<sup>1/2</sup> s<sup>-1/2</sup></u>	
30	15	0,24. 10 <sup>-1</sup>	16
40	10	0,65. 10 <sup>-1</sup>	-
45	-	-	13
50	6	3,50. 10 <sup>-1</sup>	-
60	1	15,00. 10 <sup>-1</sup>	9
80	-	-	5

Como se puede apreciar, los valores de Z, así como el sentido de su variación con la temperatura, son bastante aceptables. Algo semejante podría decirse de los valores de B. Por su parte, y, dado que en la primera onda del Ni  $Ne \approx Cte$ ; se pueden calcular, también, los valores de Z, que parecen ser, algo más altos.

Algunos de estos valores se dan en la columna 4 de la Tabla XIII, y, de su examen, se deduce que el sentido de variación de Z con la elevación de temperatura es el mismo en ambos metales.

En el mecanismo de la reacción, anteriormente esbozado, se ha supuesto, que la etapa determinante de la velocidad total del proceso es la reacción  $I_o$ , reacción electroquímica con intercambio de un electrón, en la que intervienen la hidrazina previamente adsorbida sobre el electrodo y el ión  $OH^-$ , en consecuencia se tendrá:

$$I_o = A \cdot F \cdot K_o \cdot \overset{\ominus}{N_2H_4} C_{OH}^e e^{-\frac{3FE}{RT}} \quad (VI-1-22)$$

Suponiendo que la adsorción está regida por una ecuación del tipo isoterma de Langmuir según ya se indicó, y, que se han alcanzado las condiciones de equilibrio -supuesto caso del platino- se obtiene de (VI-1-2)

$$Q_{N_2H_4} = \frac{k_a}{k_d} C_{N_2H_4}^e (1 - \overset{\ominus}{T}) \quad (VI-1-23)$$

en donde  $k_a$  y  $k_d$  son las constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente que serán función del potencial aplicado

$$\frac{k_a}{k_d} = f(E) = K e^{\frac{gFE}{RT}} \quad (VI-1-24)$$

y  $\Theta_T$  grado de recubrimiento total.

Por su parte,  $C_{N_2H_4}^e$  y  $C_{OH^-}^e$  representan las concentraciones sobre el electrodo, de hidrazina y de hidróxilo, que para unas condiciones experimentales dadas, de velocidad de rotación, de desplazamiento del potencial ... etc, se pueden suponer, proporcionales a la concentración de hidrazina y oxhidrilo en la solución,  $C_{N_2H_4}$  y  $C_{OH^-}$ . Sustituyendo en (VI-1-22) quedará

$$I_o = \gamma F k_o (1 - \Theta_T) C_{N_2H_4} C_{OH^-}^e e^{-\frac{(\beta-g)FE}{RT}} \quad (VI-1-25)$$

En  $\gamma$  se han incorporado todas las constantes de proporcionalidad, más o menos indeterminadas y  $k_o$ , representaría la constante de velocidad de la reacción determinante del proceso.

Esta ecuación, de forma análoga de la de Tafel -pero con parámetros de distinto significado- responde satisfactoriamente a los resultados experimentales. Efectivamente, da cuenta de los órdenes de reacción con respecto a la hidrazina y  $\text{OH}^-$ , que se ha encontrado son próximos a la unidad; explica, además, que a valores altos de intensidad, el proceso pase a estar controlado por difusión, así como el fenómeno de caída de intensidad que se producirá cuando  $\Theta_T \rightarrow 1$ , esto es, cuando la superficie del electrodo vaya recubriéndose de óxido o de oxígeno adsorbido. Por otra parte del examen de la ecuación, (VI-1-25) se deduce, que al estar incorporado un término de adsorción que también depende del potencial, la pendiente y la ordenada en el origen de la recta, correspondientes a su forma semilogarítmica, no pueden dar los parámetros cinéticos  $k_0$ . Conclusión que está completamente de acuerdo con los resultados obtenidos y expuestos en las Tablas IX, X, XI del apartado V-2-d.

En efecto, los valores deducidos para  $\beta$  a partir de las supuestas pendientes de Tafel eran demasiado bajos, y, en consecuencia inaceptables (70) pero, si se admite la ecuación (VI-1-25), de ella se desprende, que los valores obtenidos no corresponden en realidad a  $\beta$ , sino a  $\beta - g$  y, por

ello, se explica que sean tan pequeñas.

Por otra parte  $g$  puede depender de la microestructura de la superficie del metal y esto daría cuenta de la diferencia entre las pendientes de las curvas trazadas con electrodo "anódico" y "catódico" (fig. 51).

En el caso del níquel, en las condiciones de trabajo empleadas, no se llega a alcanzar el estado de equilibrio de adsorción, pero la ecuación representativa tendría una forma análoga a la anterior (VI-1-25)

$$I_o' = A F K_o' \lambda C_{N_2H_4} C_{OH}^{-e} \left( \beta - j \right) \frac{F}{RT} E \quad (VI-1-26)$$

con la diferencia de que aquí  $\lambda$  y  $j$  son también función del tiempo lo que habrá de dar lugar a una mayor irreproducibilidad de resultados, ciertamente comprobada, véase Tablas (IX y X) en V-2-d.

Conviene recordar, que al estudiar el fenómeno de adsorción de hidrazina sobre níquel (punto i del ap. III) se determinaron los parámetros cinéticos del proceso de oxidación de la hidrazina previamente adsorbida las cuales, aparecen recogidas en la Tabla II. De estos datos, se deduce, que puesto que, a partir de las pendientes de Tafel experimentales se obtiene para el coeficiente de transferencia valores



comprendidos entre 0,4 y 0,5, la ecuación cinética de que se partió (III-2-14) análoga a la (VI-1-25) se ajusta a la realidad.

Una vez establecida la analogía entre la onda de oxidación de hidrazina sobre Pt y la primera onda sobre níquel y, estudiadas ambas de forma conjunta, conviene pasar al estudio del proceso total de oxidación de la molécula de hidrazina sobre níquel, determinando los posibles paralelismos o divergencias, que según se desprende del análisis de los resultados experimentales, parecen existir, entre las diferentes zonas de oxidación del potenciodinamograma trazado. Fundamental para este estudio, es el cotejo con los datos obtenidos sobre adsorción y oxidación de hidrazina adsorbida sobre Ni que se citó en el ap. III.

Tal vez la conclusión más importante de este estudio, sea la constatación de la existencia de dos diferentes adsorbatos de hidrazina sobre Ni los cuales tienen distintos potenciales de oxidación, aunque su formación tenga lugar para una misma zona de potenciales de adsorción. El adsorbato que requiere para su oxidación un potencial menos positivo (-700 mV) se forma, únicamente, cuando la superficie de níquel es reciente y está libre de óxido, mientras que

el otro adsorbato, que solamente es capaz de oxidarse cuando el potencial aplicado ha alcanzado un valor tan positivo como - 200 mV, se forma sobre sobre superficie de níquel oxidada -dada la región de potenciales en que esta oxidación inicial del metal tiene lugar (-400 mV)-. Según los datos recogidos en la bibliografía (62) (63) se trata del hidróxido de Ni II, que es muy mal conductor electrónico (71) -. Además las constantes de velocidad de adsorción-desorción de este segundo adsorbato parecen depender del grado de envejecimiento del sustrato de hidróxido de níquel.

Comparando un potenciodinamograma obtenido con un electrodo de Ni de superficie reciente en solución de hidrazina (fig. 31) -al que se designará por A- con el potenciodinamograma B, obtenido con electrodo de Ni reciente con hidrazina ya adsorbida en solución de fondo (fig. 5) y con el potenciodinamograma C trazado con electrodo de Ni, libre de óxido y de hidrazina, en solución de fondo (fig. 30) se encuentra una correlación entre las zonas de potencial correspondientes a: la 1<sup>a</sup> onda de A, la 1<sup>a</sup> onda de B y el ancho y bajo peldaño de C ; así como la de la 2<sup>a</sup> onda de A y la 2<sup>a</sup> de B y finalmente la 3<sup>a</sup> onda de A coincide con el pico agudo que aparece a potenciales muy positivos en el potenciodinamograma C y que pa-

rece corresponder a la formación del oxi-hidróxido de Ni  
III fig. (30).

Considerando, que las dos primeras ondas son independientes de la velocidad de rotación del electrodo, pero dependen fuertemente del tratamiento previo de éste y que, por el contrario, la 3<sup>a</sup> onda varia con la velocidad de rotación del electrodo y permanece inalterable con el tratamiento aplicado, se puede llegar a la conclusión de, que dichas dos primeras ondas del potenciogramma corresponden a la oxidación de hidrazina previamente adsorbida, bien sobre el metal libre-1<sup>a</sup> onda- o, bien sobre el metal recubierto con una capa de hidróxido de Ni II -2<sup>a</sup> onda-, mientras que la 3<sup>a</sup> onda corresponde a la oxidación directa de la molécula de hidrazina en solución, a través del compuesto oxidado de Ni trivalente.

La caída de intensidad hasta un valor próximo a cero, que sigue a la 1<sup>a</sup> onda de oxidación, tiene lugar en la zona de potenciales en que se forma el primer óxido de Ni divalente que, como ya se ha indicado antes, tiene una escasa conductividad electrónica. Inversamente la 2<sup>a</sup> onda de oxidación de hidrazina adsorbida, se continúa con otro peldaño en que se produce una elevación de la intensidad de oxi-

dación, porque el óxido de Ni trivalente que se forma en esta zona de potenciales es buen conductor y, además, se supone, es capaz de reaccionar directamente con la molécula de hidrazina en solución. Según las condiciones experimentales, ambas ondas aparecen solapadas una sobre otra y no son fáciles de discernir a primera vista, pero, han podido ser desglosadas a partir de los resultados obtenidos con el electrodo de anillo y de los conseguidos por aplicación de la ecuación de Levich al electrodo de disco (V-2-e).

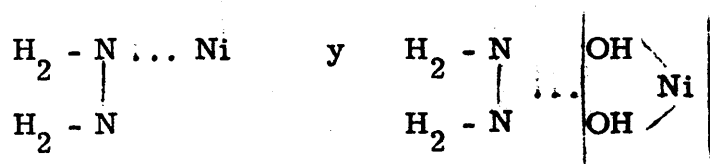
Puesto que la primera de estas dos últimas ondas está regida por adsorción, es de esperar de ella un comportamiento análogo al presentado por la onda de oxidación que aparece a potenciales más negativos y ya estudiada, pero, teniendo en cuenta que se presentarán algunas diferencias según el tratamiento previo del electrodo. Efectivamente, aunque en la región de potenciales en que aparece esta segunda onda en estudio, el electrodo de Ni está siempre oxidado, sin embargo, la capa de óxido puede estar recientemente formada o puede haber sufrido un cierto proceso de envejecimiento. Los hechos experimentales observados, en lo que se refiere a la relación que liga  $Ne^{-1}$  a  $W^{-1/2}$  corroboran esta suposición. Además y análogamente a como ocurría con la primera onda

de Ni, se encontró que Ne era independiente de la concentración de hidrazina en la solución y por el contrario disminuía fuertemente al aumentar la concentración de  $\text{OH}^-$ . Por otra parte, también es de esperar, que el fenómeno de adsorción de hidrazina en esta zona de potenciales muy positivos en que también, se empieza a producir la adsorción de  $\text{OH}^-$  y de oxígeno dependa de la concentración de hidróxido, y, que se establezca un juego competitivo entre las capacidades de adsorción de ambas moléculas o iones. Este hecho se patentiza al considerar el valor aproximadamente igual a -1 encontrado para el orden de reacción con respecto a la concentración de  $\text{OH}^-$  en esta región del potencial.

En cuanto a los valores encontrados, a partir de las supuestas ecuaciones de Tafel, para los parámetros cinéticos, en esta segunda onda, se puede aplicar todo lo anteriormente expuesto para el caso de la primera onda, estudiada precedentemente.

La similitud de resultados correspondientes a ambas ondas de oxidación de hidrazina sobre el Ni concuerda con la de los obtenidos al estudiar la oxidación de ambos adsorbatos, según se expuso en el ap. III. Efectivamente, para ambas ondas se encontró, a partir de las representa-

ciones de Tafel, valores para  $\beta$  muy próximos a 0,5 -lo que indica que se trata de un proceso en que la etapa determinante es la primera de la serie, que, a su vez, es una reacción electroquímica, según se había supuesto, también las constantes de velocidad calculadas para los potenciales iniciales de oxidación coinciden prácticamente -Tabla II-. Ahora bien, estos potenciales de oxidación difieren en unos 500 mV, lo que parece indicar, que la quimisorción de hidrazina sobre el hidróxido de Ni estabiliza fuertemente la molécula, que, por su parte, posee un notable carácter reductor, mientras que, el adsorbato formado sobre Ni libre de óxido es fácilmente oxidable. Hay que considerar, que, en este segundo caso, el paso de electrones de la molécula al metal no tendrá más impedimento que el derivado del mismo proceso de oxidación de la molécula, mientras que, en el primero de ellos, es decir, en el del adsorbato de hidrazina sobre hidróxido de Ni divalente, habrá que añadir, además, el impedimento del paso de electrones a través de la capa de óxido, que, como se ha indicado anteriormente, es bastante mal conductor electrónico. Este hecho podría dar cuenta, sino de toda al menos de gran parte, de la diferencia de potenciales de oxidación de los dos diferentes adsorbatos de hidrazina



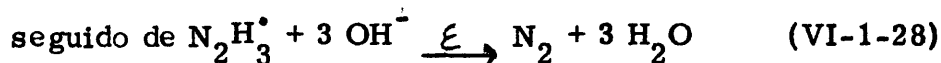
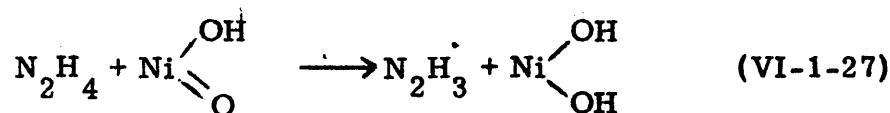
De aquí no se puede deducir, sin embargo, que en ambos casos, la etapa inicial determinante de la velocidad del proceso de oxidación sea la misma, puesto que, evidentemente, ambos adsorbatos tienen distinta estructura y los caminos de reacción pueden ser diversos.

La tercera onda de oxidación de hidrazina sobre Ni se ha considerado debida a la intervención en el proceso del óxido de Ni trivalente, recién formado. Esta idea, que ya fue expresada por Fleisehmann y colaboradores (33) parece ser confirmada: por la zona de potencial en que tiene lugar; por la semejanza entre las ondas aparecidas, tanto en el semiciclo anódico como catódico, del correspondiente potenciograma; por su independencia del tratamiento previo del electrodo; por la forma de la relación de dependencia con respecto a la velocidad de rotación del electrodo -que ha permitido determinar que se trata de peldaños de concentración pero no de difusión pura; y también, por el valor de la pendiente de Tafel, obtenida a partir de las rectas  $I_q$ -E en donde  $I_q$  representa las intensidades calculadas por el método Frumkin y Teodoradse, ~~es~~.

decir, los valores de las intensidades que aparecen cuando se eliminan los terminos de concentración.

En un proceso que tiene en una serie sucesiva de  $n$  etapas, de las cuales, una es química y las restantes electroquímicas y que además, está regido por la primera de estas reacciones -es decir, que la determinante de la velocidad es la etapa química-se tiene, para el coeficiente de transferencia identificado con el valor experimental deducido de la correspondiente ecuación de Tafel (70)-  $\alpha = n - \vec{\gamma}$  en donde,  $\vec{\gamma}$  es el numero de pasos con transferencia de carga, subsiguiente a la etapa química .

Admitiendo en el caso presente el mecanismo



- en donde  $\text{N}_2\text{H}_3^\cdot$  representa un radical- resulta  $n = 4$  y  $\vec{\gamma} = \gamma = 3$  con lo que quedaría  $\alpha = 4 - 3 = 1$  que es, aproximadamente el valor encontrado en alguna de las series de experiencias realizadas -Tabla XI-.

Por otra parte, conviene recordar que a partir de los valores de las intensidades límites de concentra-



ción y por aplicación de la ecuación de Frunkin y Teocloradse, se ha podido calcular el valor de la constante de velocidad de la reacción química supuesta obteniéndose un valor bastante aceptable ( $1.2 \cdot 10^{-2}$ ) lo que parece corroborar la hipótesis de partida ..

Queda por considerar el último punto a que se hacia referencia en la introducción a esta discusión esto, es el que trata de dilucidar si la oxidación de hidrazina tiene lugar mediante un proceso de deshidrogenación progresiva-que por tratarse de una molécula adsorbida vendría a equivaler a una adsorción disociativa seguido de la oxidación electroquímica de los átomos de hidrógeno disociados y adsorbidos, o, si por el contrario, es la propia molécula de hidrazina, primero, y después, los radicales de ella derivados los que participen directamente en todas y cada una, de las etapas electroquímicas de que consistiría, exclusivamente, el camino total de reacción.

Los resultados obtenidos al estudiar la oxidación de la hidrazina, previamente adsorbida sobre superficies de Ni libre o recubierta de óxido divalente, aunque no son concluyentes, por incompletos, sin embargo, parecen apuntar a la segunda de las hipótesis mencionadas, como ya se indicó al dar cuenta de ellos y de los valores encontrados para el coeficiente de transferencia  $\alpha$ .

Desgraciadamente, en el caso del Pt se carece de este tipo de información, puesto que los coeficientes de transferencia experimental, dados en la tabla IV, y, por las razones anteriormente expuestas, no tienen un significado preciso. Por otra parte, la estrecha zona de potenciales en que aparece la caída de intensidad en el semiciclo anódico del potenciogram, y, sobre todo, la extrema brusquedad del aumento de intensidad en el semiciclo catódico, coincidente en el potencial del pico de reducción del óxido de Pt, hace pensar en una intervención más compleja del término de recubrimiento  $\Theta_T$ , de la que se derivaría por simple aplicación de la ecuación (VI, 1-25).

Considerando, las características estructurales de la molécula de hidrazina que es de suponer sea la especie de existente en medio fuertemente alcalino- y el espaciamiento que existe entre los átomos que constituyen la red cristalina del metal, se puede hacer un cálculo aproximado en cuanto, a la posibilidad de adsorción simultánea de la molécula, a través de cualquiera de los átomos que la integran, sobre dos átomos inmediatos constituyentes de la capa más externa de la red metálica. Es evidente, que si se llegara a demostrar la existencia de un impedimento estérico que hiciera imposible, o poco probable, la adsorción de la molécula de hidrazina por un átomo de nitrógeno y otro de hidrógeno, quedaría eliminado el mecanismo de reacción por adsorción disociativa.

La posibilidad desde el punto de vista estérico de esta doble adsorción, no presupone, sin embargo, que tenga lugar, efectivamente, de forma cuantitativamente significativa.

Según las referencias bibliográficas (68)(69) (72) se ha llegado a la conclusión, tanto por predicciones de cálculo con CNDO/2 y FSGO, como por métodos experimentales de medida, que la molécula de hidrazina no es plana, sino, que presenta una configuración en el espacio del tipo llamado "skew y staggeral" (fig. 52). Los parámetros geométricos experimentales dados por A. J. Amaguali, T. Tasuya y al. (68) (69) (73) son los siguientes:

Distancia entre los átomos de nitrógeno - N - N - =  $1,45 \text{ \AA}$

Distancia entre los átomos de nitrógeno e hidrógeno N-H =  $1,20 \text{ \AA}$

Angulo entre las direcciones de enlace H - N y N - N =  $112^{\circ}$

Angulo entre el enlace N - N y la bisetriz del ángulo H - N - H =  $128^{\circ}$

Angulo diedro definido por la intersección de los planos que bisecan los ángulos H - N - H para cada átomo de nitrógeno  $\omega = 90^{\circ}$

Por su parte la red del platino es cúbica, centrada en las caras en la que cada átomo está rodeado por otros doce átomos vecinos, a una distancia de  $2,775 \text{ \AA}$  (74) (75). También la red del níquel es cúbica y el espaciamiento entre sus átomos es de  $2,492 \text{ \AA}$  (76).

Puesto que se conocen las distancias entre los átomos en juego

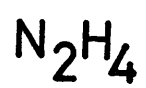
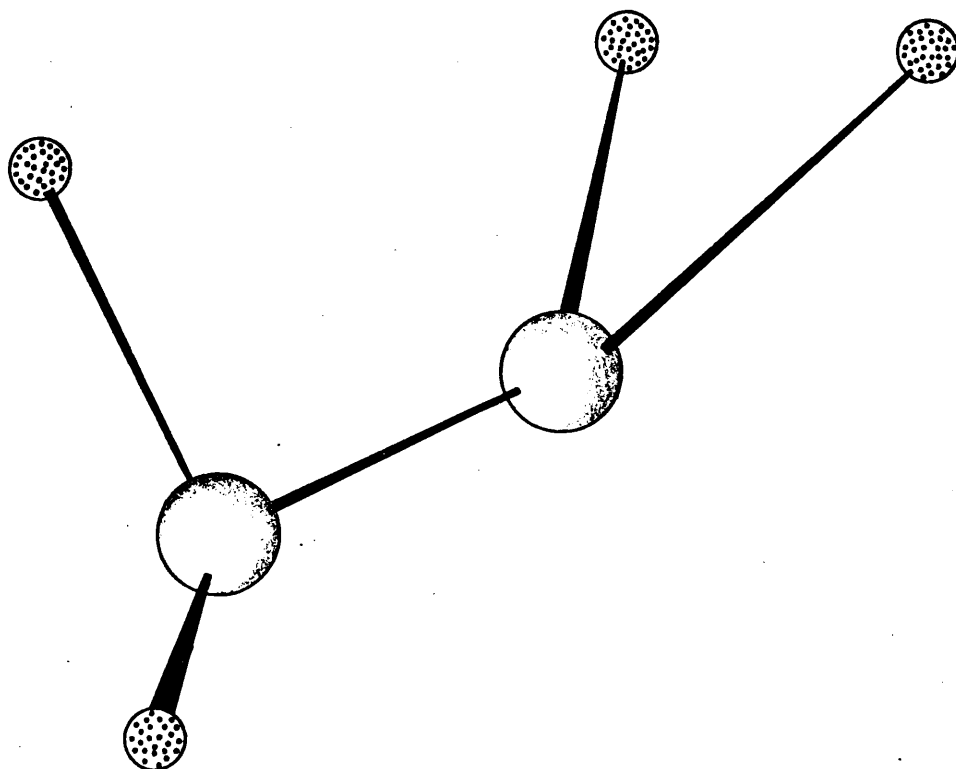
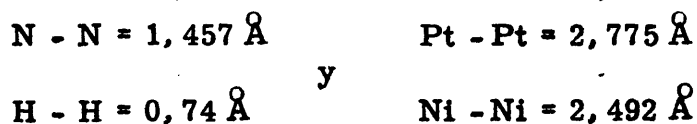


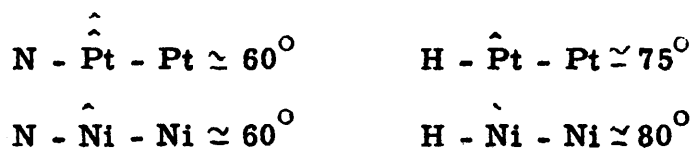
Fig. 52



si se admite que, en primera aproximación, la longitud del enlace de quimisorción, es la media aritmética de las distancias respectivas de los átomos participantes, se tendrá

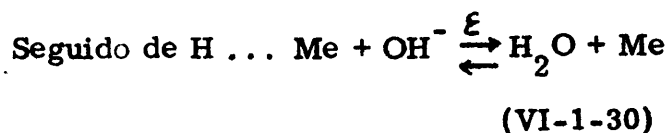
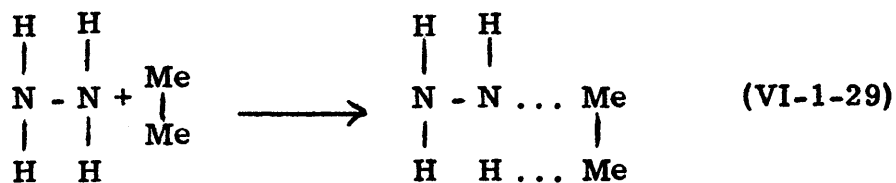


Dado que  $\text{N} - \text{H} = 1,20 \text{ \AA}$  y que en el átomo de nitrógeno los enlaces covalentes y el enlace de quimisorción guardan disposición tetraédrica, o sea, que,  $\text{H} - \hat{\text{N}} - \text{Me} = 110^\circ$  se pueden calcular fácilmente los ángulos  $\text{N} - \text{Me} - \text{Me}$  y  $\text{N} - \text{Me} - \text{Me}$  que, para el caso particular en estudio, son:



Estos valores parecen ser bastante aceptables, por lo que, en principio, se podría considerar como posible, la ocurrencia del fenómeno de adsorción disociativa de

hidrazina sobre la red metálica del platino y del níquel. Esquemáticamente, se tendría



Evidentemente, que para que esta reacción tenga lugar, es preciso que se encuentren libres átomos metálicos vecinos y que se cumplan determinadas relaciones estéricas entre la molécula que se va a adsorber y los radicales, iones o moléculas del disolvente adsorbido previamente. En consecuencia, la velocidad de la reacción (VI-1-29) dependerá de la superficie libre del metal ( $1-\Theta_T$ ) pero, además, en ella, intervendrá un cierto factor restrictivo  $f$ , que representaría la probabilidad de que se cumplan unas determinadas condiciones, necesarias para que se produzca la doble adsorción. Cuando  $\Theta_T$  aumenta, por formación de la capa del óxido metálico correspondiente, es de esperar, que el factor  $f$  disminuya rápidamente, y, a la inversa, la eliminación por reducción de la capa de óxido, dará lugar a una disminución de  $\Theta_T$  y a un aumento de  $f$ . La acción combina-

da de ambos factores podría explicar el hecho, experimentalmente observado, de la rápida caída de intensidad en la zona de potenciales en que se forma el óxido de Pt u oxígeno quimisorbido, y, la, aún más brusca, elevación de intensidad que aparece en el semiciclo catódico coincidiendo con el pido de reducción del óxido o del oxígeno quimisorbido. Este fenómeno, al cual se ha hecho referencia en repetidas ocasiones, ya se ha indicado, que no se puede explicar a través de la simple intervención del término  $(1 - \theta_T)$  en la ecuación cinética anteriormente deducida (VI-1-25).

Admitiendo el mecanismo de adsorción disociativa para el sistema hidrazina/platino, la ecuación cinética correspondiente sería:

$$I_o = f \gamma k_o F (1 - \theta_T) C_{N_2H_4} C_{OH^-} e^{-(\beta - g) \frac{FE}{RT}}$$

que, en general, puede dar cuenta de todos los resultados experimentales obtenidos.

## **VII. RESUMEN Y CONCLUSIONES**



## VII. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha estudiado la electro-oxidación de la hidrazina, en medio fuertemente alcalino sobre electrodo rotatorio de disco y de anillo-disco de níquel y de platino, por el método potenciodinámico con bajas velocidades de desplazamiento de potencial. Este estudio ha sido completado con el de la adsorción de la hidrazina sobre los electrodos. El método utilizado -que ha demostrado su eficacia en el caso del níquel- consistía en mantener el electrodo en presencia de solución de hidrazina, en unas condiciones dadas de: tratamiento previo de la superficie metálica, concentración de la solución, temperatura, tiempo y potencial impuesto, después de lo cual era sometido a un barrido anódico de potencial.

Las principales conclusiones extraídas del estudio de la adsorción de hidrazina sobre níquel son las siguientes:

1. La hidrazina se adsorbe fuertemente sobre superficie de níquel reciente y oxidada, de tal forma, que resiste el lavado con solución de fondo y se puede encontrar, en cantidades bastante notables, al aplicar al electrodo un barrido anódico de potencial.

2. Tanto el proceso de adsorción de hidrazina, como el de su desorción, son bastante lentos, hecho en el que se fundamenta la posibilidad de utilización del método de detección empleado.

3. Sobre electrodo de superficie reciente, desprovista de óxido, se forman dos adsorbatos, cuyos potenciales de oxidación iniciales -frente al ecs- son -700 mV y -200 mV, respectivamente. El potencial de oxidación del primer adsorbato, es más negativo que el de iniciación de formación del hidróxido de níquel divalente (-400 mV).

4. Sobre superficie de níquel oxidado a un potencial inferior a -200 mV, es decir, recubierto con una capa de hidróxido divalente sólo se forma un adsorbato, que tiene características análogas a las del segundo adsorbato -oxidable a potencial más positivo- que se presenta en níquel de superficie originaria mente libre de óxido.

5. La cantidad de hidrazina, remanente en el electrodo y, correspondiente al adsorbato que requiere un potencial más positivo para su oxidación, depende del valor del potencial aplicado a dicho electrodo durante el periodo de tiempo en que tiene lugar el proceso de adsorción. El valor óptimo de potencial, dentro del intervalo estudiado parece ser, de -350 a 300 mV.

6. En todas las series de experiencias realizadas, la cantidad de hidrazina presente en el electrodo -correspondiente al segundo adsorbato y expresada como número de miliculombios necesarios para su oxidación,  $Q_a$  - es constantemente mayor, si se parte de un electrodo de superficie recientemente pulida, que cuando se utiliza un electrodo de superficie previamente oxidada  $Q_{a_1} > Q_{a_2}$ . Esto es, las constantes de velocidad de los procesos de adsorción y desorción de hidrazina sobre níquel oxidado, dependen del grado de envejecimiento del hidróxido de níquel divalente.

7. De las ondas de oxidación de ambos adsorbatos, que aparecen en los respectivos potenciogramas, se ha podido calcular ~~la~~ la variación de la concentración superficial de hidrazina sobre el electrodo, en función del tiempo, y, en consecuencia, del potencial. Con estos datos, considerando, que en la oxidación de la molécula ~~ya~~ adsorbida solo intervendrán procesos puramente electroquímicos o de reacción química, se ha llegado a deducir la ecuación cinética

$$\frac{i_t}{Q_1 - \Delta Q_0 - \frac{i_t (t - t_0)}{2}} = k_0 e^{\frac{-nF}{RT} (E - E_0)}$$

que, efectivamente, responde a los resultados deducidos de la observación.

8. Los parámetros dinámicos  $\beta$ ,  $n_c$  y  $k_o$ , calculados mediante la aplicación de la ecuación anterior a los datos experimentales, obtenidos a partir de los potenciodinamogramas correspondientes, son perfectamente aceptables

$$n_c = 1 \quad \beta = 0,4 - 0,5 \quad 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} < K_o < 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

y justifican los supuestos de partida. Esto es, la etapa más lenta, determinante de la velocidad del proceso de oxidación de hidrazina adsorbida previa y directamente sobre la red de níquel, o sobre el níquel recubierto de hidróxido de Ni II, es la primera reacción electroquímica de la serie total con intercambio de un único electrón.



9. Los resultados acabados de indicar, son válidos tanto para el primer adsorbato de hidrazina formado sobre superficie de níquel pulido, como para el segundo adsorbato, formado sobre níquel oxidado, lo que parece indicar una similitud entre ambos, aún cuando la diferencia de los correspondientes potenciales de oxidación sea de más de 500 mV.

10. El método de medida de adsorción, descrito y empleado, no parece adecuado para el caso del platino, lo que se puede interpretar admitiendo que los procesos de adsorción y, sobre todo, el de desorción de hidrazina, son mucho más rápidos que en el caso del níquel.

Por otra parte, las conclusiones más importantes derivadas del estudio de la oxidación de la hidrazina -ya, no, previamente adsorbida sobre el electrodo, en un proceso anterior e independiente, sino, presente en solución, en medio fuertemente alcalino- serán las que se exponen a continuación:

1. La forma de las ondas de oxidación de hidrazina sobre electrodo de Pt rotatorio, tanto en el semiciclo anódico como en el catódico, así como las regiones de potencial en que ambas se presentan, indican, claramente, la existencia de un fenómeno de pasividad, en cuanto a esta reacción de oxidación, relacionado con la aparición y desaparición de la capa de óxido y oxígeno quimisorbido, sobre el platino. En consecuencia, la presencia de óxido u oxígeno quimisorbido, no solo no favorece la reacción de oxidación de hidrazina sobre Pt, sino que la impide.

2. El hecho de que se produzcan ambas caída y elevación de intensidad en zonas muy críticas de potencial, parece indicar, una relación más compleja con el grado de recubrimiento del electrodo, de la puramente lineal.

3. Las alturas de los máximos de las ondas de oxidación de hidrazina sobre Pt tienen el carácter de intensidades límites de difusión puesto que cumplen la ley de Levich; esto es, son proporcionales a la concentración de hidrazina y a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo, y, además, dan un valor para el coeficiente de difusión de la hidrazina concordante con los encontrados en la bibliografía. También, la energía de activación en el peldaño es la correspondiente a un proceso de difusión, 4 Kcal/mol.

4. Mediante el empleo del electrodo de anillo-disco se ha constatado, que ~~siempre~~ que en una región de potencial aparecen ondas de oxidación en el disco, se presentan ondas de reducción en el anillo, lo que prueba que en alguna de las etapas paralelas o intermedias del mecanismo de reacción de oxidación de hidrazina ha tenido lugar la formación de compuestos intermedios, relativamente estables y capaces de pasar a la solución.

5. El hecho de que el cociente de las respectivas intensidades de anillo y disco  $N_e = I_a/I_d \simeq 10^{-3}$  sea, siempre,

dos órdenes inferior al que correspondería según las características geométricas del electrodo, indica que el compuesto intermedio detectado se genera en una reacción lateral.

6. El defase encontrado en electrodo de Pt entre las correspondientes ondas de oxidación en disco y de reducción en anillo, que aparece más o menos marcado según la concentración de la solución de hidrazina, es prueba, de que el compuesto intermedio formado también se adsorbe sobre el electrodo de disco.

7. De las tres ondas de oxidación de hidrazina, que aparecen en el potenciodinamograma obtenido con electrodo de Ni pulido, las dos primeras se corresponden con las de los respectivos adsorbatos anteriormente considerados y la tercera está relacionada con la formación del oxi-hidróxido de Ni trivalente.

8. La primera de las ondas de Ni: por tener -como la del Pt- la forma característica de un proceso de pasividad; por aparecer, únicamente, sobre superficie metálica reciente; por estar limitada a la zona de potenciales comprendida entre el de desorción de hidrógeno y el de formación de hidróxido de Ni II; por no depender de la velocidad de rotación del electrodo, aunque sí, de la concentración de hidrazina en solución, y;

por no cumplir la ecuación de Tafel; prueba, corresponder a un proceso de oxidación de hidrazina adsorbida previa y directamente sobre la malla de níquel libre de óxido, siendo esta etapa de adsorción, lenta, y, en consecuencia, determinante de la velocidad total.

9. Puesto que las características de la segunda onda de oxidación sobre Ni, son análogas a las de la primera, con la diferencia de que hay una dependencia del tratamiento previo del electrodo y no se presenta el fenómeno de pasividad, la interpretación que se da, es, que esta segunda onda corresponde a la oxidación de hidrazina previamente adsorbida sobre hidróxido de níquel divalente, de cuyo grado de envejecimiento depende la velocidad de adsorción, que, a su vez, es la etapa más lenta de todo el proceso.

10. La tercera onda -que se superpone a la segunda-; por coincidir con la zona de potenciales en que se forma el oxihidróxido de Ni trivalente; por ser independiente del tratamiento del electrodo; por variar con la velocidad de rotación de éste y dar intensidades límites de concentración; y, por dar coeficientes de transferencia de un valor aproximado a la unidad; parece ser debida a un proceso de oxidación indirecta de la hidrazina disuelta, a través del óxido trivalente de níquel.

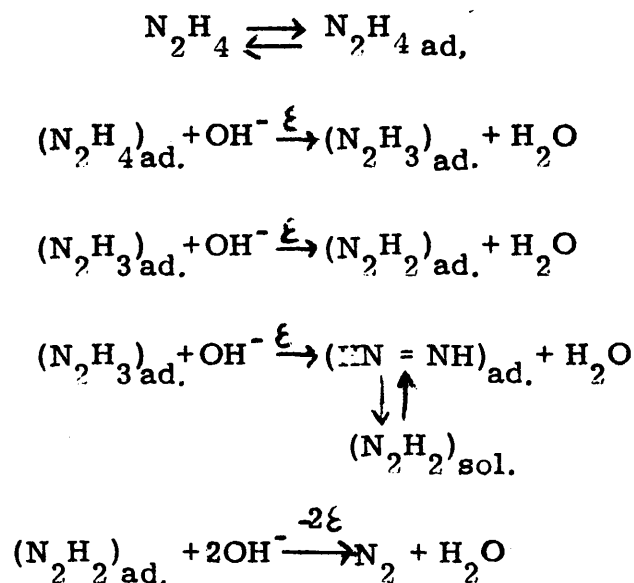


11. El hecho de, que los potenciales de oxidación de las dos primeras ondas de oxidación de Ni difieren en unos 500 mV, y, que, sin embargo, tengan un comportamiento tan análogo, lo mismo cuando se trabaja con electrodos que tienen hidrazina ya adsorbida en un proceso anterior, que cuando se opera en presencia de hidrazina en solución, sugiere, que dicha diferencia de potencial puede ser adscrita, en gran parte o en su totalidad, a la propiedad que tiene el hidróxido de Ni II -substrato del segundo de los compuestos de adsorción citados- de ser mal conductor electrónico.

12. Dado que en todas las experiencias realizadas con electrodo de anillo-disco, tanto con Pt como con Ni, y, en todo el intervalo de potencial recorrido, se han encontrado correspondientemente a las ondas de oxidación en el disco, ondas de reducción en el anillo que, constantemente, la relación entre las correspondientes intensidades ha sido del orden de  $10^{-3}$ , que esta relación, a su vez, no se modifica muy diversamente con las distintas variables estudiadas y que tiende a aumentar a temperaturas crecientes, se ha supuesto, que la onda de reducción en el anillo es debida a una especie química, de relativa estabilidad, que aparece como compuesto intermedio de una reacción paralela y subsiguiente a la reacción determinante de la velocidad total del proceso. Este compuesto inter-

medio se supone ser la diimida  $N_2H_4$ .

13. El mecanismo de reacción propuesto sería en esquema



14. A partir de las consideraciones anteriores y de las que se deducen del mecanismo de reacción propuesto, se han llegado a deducir las ecuaciones cinéticas que dan cuenta de los resultados experimentales, en lo que se refiere a órdenes de reacción y coeficientes de transferencia, tanto para el Pt como para cada una de las ondas de Ni, así, como también, se ha obtenido una ecuación que relaciona  $N_e = I_a/I_d$ ; y la velocidad de rotación del electrodo de anillo-disco W, y, con la cual, se puede explicar, bastante bien, todo

el conjunto de resultados observados con el empleo de este último tipo de electrodo.

Las ecuaciones son:

$$I_o = f k_o F (1 - \theta_T) C_{N_2H_4} C_{OH^-} \cdot \exp \left[ - (\beta - g) \frac{FE}{RT} \right]$$

$$I_q = nFA k_q i_r C_{N_2H_4}$$

$$\frac{Id}{Ia} = \frac{1}{Ne} \frac{2}{N} \left[ (1+2Z) + 2(1+Z) C_{OH^-} \frac{k_3}{k_1} \frac{k_5}{k_{-5}} (1 - \theta_T) W^{-1/2} \right]$$

15. De la consideración de las características estructurales de la molécula de hidrazina -distancias interatómicas, ángulos y configuración espacial- así, como de los espaciamentos entre átomos, en las redes metálicas del níquel y Pt, y, admitiendo algunos supuestos de carácter simplificador, se ha llegado a una respuesta afirmativa, en cuanto a la posibilidad de que la adsorción de hidrazina sobre la red metálica sea de tipo disociativo. En el caso del platino este supuesto explicaría más completamente los resultados experimentales.

## VIII. BIBLIOGRAFIA

## VIII. BIBLIOGRAFIA

- (1) V. K. Gonda, S. M. Sayed  
Corros Sci 13 , 647, (1973)
- (2) V. I. Goncharov, A. G. Molchan, M. S. Skalozhnev  
Tr. Novocherkassk Politekh Inst 190 , 118, (1967)
- (3) Yamashita, Masamichi, Nakata, Takehiko, Shimada, Tsuyoski,  
Kuhokawa, Masao  
Deuki Kagaku 41 , 119, (1973)
- (4) H. B. Urbach, R. Y. Bowen, D. E. Illnower  
Intersoc. Energy Convers Eng Conf Proc 7th, 23 (1972)
- (5) Barak, Montefiore, G. R. Lomax  
Amer. Chem. Soc Div Fuel Chem Prepr 13 , 90 (1969)
- (6) D. R. Rosseinsky  
J. Chem. Soc. 4685, (1957)
- (7) W. C. E. Higginson, D. Sutton, P. Wright  
J. Chem Soc. 1380 (1953)
- (8) W. C. E. Higginson, D. Sutton  
J. Chem Soc. 1402 (1953)
- (9) W. C. E. Higginson, P. Wright  
J. Chem Soc. 1551 (1955)
- (10) T. O. Pavek  
Suomen Kemistilehti 30B, 240 (1957)
- (11) W. Wiesener

Electrochimica Acta 15, 1965 (1970).

(12) N. V. Korivin

Elektrokhimiya 1330, (1970).

(13) S. Karp, L. Meites

J. Am. Chem. Soc. 84, 906 (1962).

(14) F. C. Anson, D. M. King

Anal. Chem., 34, 362 (1962).

(15) A. J. Bard

Analytical Chemistry 35, 1602 (1963).

(16) S. Szpak, P. Stonehart, T. Katan

Electrochimica Acta 12, 563 (1965).

(17) B. P. Nesterov, N. V. Korovin

Elektrokhimija 2, 1296 (1966).

(18) G. V. Vivitzkaya, V. C. Daniel-Beck

Sov. J. Electrochem 3, 863 (1967).

(19) N. V. Korovin

Topl. Elm 247 (1968).

(20) R. I. Klyueva, V. A. Zakharov, O. M. Songina

Ser Khim 19, 29 (1969).

(21) K. Korinek, J. Koryta, M. Musilova

J. Electroanaly Chem 21, 319 (1969).

(22) B. P. Nesterov, N. V. Korivin

Elektrokhimija 6, 987 (1970).

(23) B. V. Vivitzkaya

Elektrokhimija 6, 1234 (1970).

(24) N. V. Korovin, G. A. Kalinoskaya, Liusin

Elektrokhimija 374 (1970).

(25) N. V. Korovin, B. N. Yanchuk

Electrochimica Acta 15, 569 (1970).

(26) N. V. Korovin, B. N. Yanchuk

Elektrokhimija 6, 1117 (1970).

(27) N. V. Korovin, B. N. Yanchuk

Elektrokhimija 4, 887 (1968).

(28) N. V. Korovin, B. N. Yanchuk

Elektrokhimija 6, 1526 (1970).

(29) N. V. Korovin

Elektrokhimija 8, 1058 (1972).

(30) U. Eisner, E. Gileadi

J. Electroanal Chem 28, 81 (1970).

(31) J. A. Harrison, Z. A. Khan

J. Electroanal Chem 26, 1, (1970).

(32) J. A. Harrison, Z. A. Khan

J. Electroanal Chem 28, 131 (1970).

(33) M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher

J. Electroanal Chem 34, 499 (1972).

- (34) N. V. Korovin, G.A. Kalininskaya  
Elektrokhimiya 7, 226 (1971).
- (35) J. Heitbaun, W. Vielstich  
Electrochimica Acta 18, 501 (1973).
- (36) J. Heitbaun, W. Vielstich  
Electrochimica Acta 18, 967 (1973).
- (37) G. Schulz-Ekloff, D. Baresel  
J. Electroanal Chem 35, 73 (1972).
- (38) M. Petek, S. Bruckenstein  
J. Electroanal Chem 47, 329 (1973).
- (39) A.A. Usvyatsov, A.R. Sudakov, P.K. Agasyan  
Elektrokhimiya 11, 91 (1975).
- (40) A.N. Frumkin, L.N. Nekrasov, V.G. Levich, Yu.B. Ivanov  
J. Electroanal. Chem. 1, 84 (1959).
- (41) V.G. Levich  
Physicochemical Hydrodynamics  
Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. Y. (1962) pg. 327.
- (42) L.N. Nekrasov  
Faraday Discuss Chem Soc. 56, 308 (1973).
- (43) S. Bruckenstein, D.T. Napp  
Anal. Chem. 40, 1036 (1968).
- (44) A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J. O'M Bockris  
J. of Chemical Physics 45, 4057 (1966).



- (45) A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J. O'M Bockris  
J. Physical Chem., 70, 3761 (1966).
- (46) W.J. Albery  
Trans. Faraday Soc. 62, 1915 (1966).
- (47) W.J. Albery, S. Bruckenstein  
Trans Faraday Soc. 62, 1920 (1966).
- (48) W.J. Albery, S. Bruckenstein, D.T. Napp  
Trans. Faraday Soc. 62, 1932 (1966).
- (49) W.J. Albery, S. Bruckenstein, D.C. Johnson  
Trans Faraday Soc. 62, 1938 (1966).
- (50) W.J. Albery, S. Bruckenstein  
Trans. Faraday Soc. 62, 1046 (1966).
- (51) W.J. Albery, S. Bruckenstein  
Trans. Faraday Soc. 62, 2584 (1966).
- (52) W.J. Albery, S. Bruckenstein  
Trans. Faraday Soc. 62, 2596 (1966).
- (53) W.J. Albery  
Trans. Faraday Soc. 63, 1771 (1967).
- (54) W.J. Albery, M.L. Hitchman, J. Ulstrup  
Trans. Faraday Soc. 64, 2831 (1968).
- (55) W.J. Albery, M.L. Hitchman, J. Ulstrup  
Trans. Faraday Soc. 65, 1101 (1969).

(56) W. J. Albery

Trans. Faraday Soc. 67, 153 (1971).

(57) W. J. Albery, J. S. Drury y M. L. Hitchman

Trans. Faraday Soc. 67, 161 (1971).

(58) W. J. Albery, J. S. Drury y M. L. Hitchman

Trans. Faraday Soc. 67, 166 (1971).

(59) W. J. Albery, J. S. Drury y M. L. Hitchman

Trans. Faraday Soc. 67, 2762 (1971).

(60) I. M. Tordesillas, J. L. Saiz

Anales de Química 66, 513 (1970).

(61) Arthur I. Vogel

Química Analítica Cuantitativa. Ed. Kapelusz (1960)

Buenos Aires.

(62) A. J. Arvía

Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements III - 3, 298

Ed. A. J. Bard M. Dekker, New York (1975).

(63) R. Piontelli, G. Serravalle

Zeitschrift für Elektrochemie 62, 759 (1968).

(64) G. P. Samailov, E. I. Khruscheva, N. A. Shumilova,

V. S. Bagotskii

Elektrokhimiya 8, 1167 (1972).

(65) A. Frumkin, G. Teodoradse

Z. Elektrochem. 62, 251 (1968).

- (66) W. Böld, M. W. Breirter  
Electrochim. Acta 5, 169 (1961).
- (67) J. P. Hoare  
The "Electrochemistry of Oxygen" pág. 27.  
Interscience Publishers  
J. Wiley and Sons. N. Y., London (1968).
- (68) A. Y. Amagali, T. Schishemia, T. Shimanoeshi, S. Mezus-  
hemia.  
Spectrochim. Acta 16, 1471 (1960).
- (69) T. Tasuya, T. Kohima  
J. Phys. Soc. Japan 18, 364 (1963).
- (70) J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy  
Modern Electrochemistry 2, 991 (1970).
- (71) W. Wisscher, A. Damjanovic  
Extented Abstracts, 27th Meeting (ISE) n<sup>o</sup> 138 Zurich (1976).
- (72) D. W. Genson, R. E. Christoffersen  
J. Am. Chem. Soc. 94, 6904 (1972).
- (73) J. H. Bryden  
Acta Crystallographic 11, 36 (1958).
- (74) M. C. Neuburger  
Z. Kryst 86, 413 (1933).
- (75) Gmelins Handbuch der anorganische Chemie  
68. Platin Teil B 14.  
Verlag Chemie Berlin (1942).

**(76) Gmelins Handbuch**

**Nickel Teil A II p. 117**

**Verlag Chemie G. M. B. H. Weinheim (1967).**